

N° d'Ordre : D.U. 2242

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 716

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **DUPUIS Aurélie**

Master/Ingénieur

**CARACTERISATION, OPTIMISATION ET
COMPORTEMENT PHOTOCHEMIQUE DE COUCHES
ACTIVES DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES
ORGANIQUES A BASE DE POLY(3-HEXYLTHIOPHENE)**

Soutenue publiquement le 1^{er} juin 2012, devant la commission d'examen.

Président : **BOUTINAUD P.** Professeur, LMI Clermont-Ferrand

Rapporteurs : **NGUYEN T.P.** Professeur, IMN Nantes
 RATIER B. Professeur, XLIM Limoges

Examineurs : **ACKERMANN J.** Chargé de recherche, CINaM Marseille
 GARDETTE J.L. Professeur, LPMM Clermont-Ferrand
 RIVATON A. Directeur de recherche, Clermont-Ferrand

En tout premier lieu, je voudrais remercier l'Agence Nationale pour la Recherche qui a financé ce travail.

Je tiens également à remercier la responsable du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM UBP CNRS 6505), Claire Richard, qui m'a accueillie au sein du LPMM.

Je tiens à remercier Philippe Boutinaud, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens aussi à remercier Thien-Phap Nguyen, Professeur à l'Université de Nantes, et Bernard Ratier, Professeur à l'Université de Limoges, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Et je remercie également Jorg Ackermann d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Jean-Luc Gardette qui m'a accueillie au sein de l'équipe polymère du LPMM et au sein du projet ANR Vistasolor. Je remercie aussi évidemment Agnès Rivaton qui a assuré la direction de ces trois années de thèse. Pour leur disponibilité, l'aide qu'ils m'ont apportée et les connaissances qu'ils m'ont inculquées, je voudrais leur adresser à tous les deux un grand merci.

Je tiens également à remercier Bernard Ratier et Johann Bouclé, Maître de conférences, qui m'ont accueillie à Limoges dans le cadre du projet ANR Vistasolor et qui m'ont enseigné toutes leurs connaissances dans le domaine du photovoltaïque organique. Je remercie également les étudiants qui m'ont formée sur les techniques propres à l'XLIM, à savoir Hussein Melhem et Ghislain Boloma.

Je remercie aussi tout particulièrement Matthieu Manceau pour ses conseils et ses connaissances dans le domaine du photovoltaïque qu'il a partagés avec moi au cours de longues discussions.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai mené des études communes au cours de ces trois ans : Pascal Wong Wah Chung pour les expériences de Chromatographie Gazeuse (SPME) couplée à la Spectrométrie de Masse. Merci à Pierre-Olivier Bussière pour les expériences en Microscopie à Force Atomique (AFM).

Merci aux différents personnels techniques pour leur disponibilité : Elodie Petit pour les expériences en Spectroscopie Raman, Joël Cellier pour les expériences en DRX et Lawrence Frezet pour les expériences en RPE. Mais surtout je tiens à faire une mention spéciale à Claire Poncet-Masson et Guillaume Voyard (alias Guigui) pour leur grande disponibilité, pour m'avoir toujours aidée quand j'en avais besoin et également pour leur amitié !

Un merci général à tous les membres du LPMM qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et que j'ai cotoyés au cours de cette thèse. La grande équipe étudiante de mes débuts : Mattou, Jeff, Harout alias *l'Etalon Syrien*, Juju, Annette, ma Jeajea, Steeve (même s'il ne portait pas le costume pour ma thèse), Mémé et Morgane alias les poissons rouges, Grazia la belle italienne et Brano. Un grand merci à ceux qui ont partagé mon bureau : Roro qui m'a supportée durant presque deux ans et ce n'est pas rien et Aurélien que j'ai été ravie d'épauler autant que possible. Merci également à Audrey alias ma saucisse adorée pour son passage rapide mais efficace au sein du LPMM car je ne l'oublierai jamais et merci à Roudoudou. Merci aussi à Tiffaine « Viva Espagne et Toto », à Ludo « mon chouchou », Alexis « le méchant de l'histoire » pas si méchant, Guilène et son grand cœur, Grand Anthony, Justine, Sébastien, Rungsima, Petit Anthony, Claire Madeleine et Tiffany pour les « afters » de thèse, Marie, Natacha, Eliana, Shirin, Krystina, Christian en souvenir des PCSI 1, Marcello et les nombreux fous rires autour d'un café et surtout Forza Italia, Yaël pour nos longues conversations et ses nombreux conseils !! Et bien sûr toutes celles et tous ceux que j'oublie de citer et qui auront raison de m'en vouloir.

Merci à ma famille et mes amis qui m'ont soutenue au cours de ma thèse par leurs messages ou leur présence au cours de ma soutenance.

Un grand merci à ma grand-mère qui m'a aidée à préparer mon pot de thèse. Et surtout une mention particulière à mes parents et ma sœur qui ont toujours été là pour moi dans les bons comme dans les mauvais moments.

Sommaire

Introduction générale 7
Chapitre 1 : Fonctionnement et Vieillessement des Cellules Photovoltaïques Organiques ... 9
I. Principe de fonctionnement..... 13

- 1 Effet photovoltaïque..... 13
- 2 Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques..... 15
- 3 Matériaux..... 17

II. Morphologie de la couche active. Optimisation des performances 26

- 1 Rôle de la morphologie de la couche active..... 26
- 2 Effet du traitement thermique 29
- 3 Effet de la microstructure 31

III. Mécanismes de vieillissement des cellules 39

- 1 Vieillessement chimique des matériaux de la couche active..... 41
- 2 Vieillessement physique des matériaux de la couche active 49
- 3 Dégradation des électrodes et interfaces 53

Chapitre 2 : Techniques expérimentales et caractérisation des matériaux 61
I. Mise en œuvre 64

- 1 Matériaux utilisés..... 64
- 2 Préparation des échantillons sur substrat inerte..... 65
- 3 Préparation des cellules 66

II. Vieillessement 68
III. Caractérisation 71

- 1 Caractérisation des matériaux 71
- 2 Caractérisation des échantillons 79

Chapitre 3 : Relation microstructure/photostabilité 89
I. Influence de la microstructure du P3HT sur les propriétés photo-physiques et opto-électroniques de films minces 92

1	Morphologie.....	92
2	Effet sur le transfert de charge	105
II.	<u>Impact de la microstructure du P3HT sur sa stabilité photochimique.....</u>	<u>107</u>
1	Evolution des propriétés optiques.....	107
2	Evolution de l'architecture macromoléculaire	112
3	Evolution de l'émission de fluorescence et effet de la longueur d'onde d'irradiation	115
4	Evolution du transfert de charge	120
5	Discussion : paramètre influençant la photostabilité	122
6	Analyse des produits d'oxydation	125
<u>Chapitre 4 : Influence de la microstructure du P3HT sur l'optimisation des performances</u>		<u>135</u>
I.	<u>Caractérisation de la couche active :</u>	<u>138</u>
II.	<u>Optimisation du traitement thermique</u>	<u>145</u>
1	Effet du traitement thermique sur la morphologie de la couche active.....	145
2	Effet de la microstructure du P3HT sur le protocole de traitement thermique	147
III.	<u>Reproductibilité des lots de P3HT</u>	<u>153</u>
<u>Chapitre 5 : Vieillessement du mélange P3HT/PC₆₀BM au sein de la cellule</u>		<u>161</u>
I.	<u>Etude de l'évolution de la couche active dans une cellule solaire soumise au vieillissement</u>	<u>165</u>
1	Vieillessement du mélange P3HT/PC ₆₀ BM dans une cellule incomplète	165
2	Analyse de la couche active dans des cellules solaires.....	187
II.	<u>Mécanismes de vieillissement de cellules solaires soumises à une irradiation à l'air ambiant. Vieillessement de la couche active.....</u>	<u>198</u>
1	Description de l'étude et des dispositifs.....	199
2	Comparaison des différents dispositifs avant vieillissement.....	206
3	Mécanismes de dégradation des dispositifs. Vieillessement de la couche active.....	220
<u>Conclusion générale et Perspectives</u>		<u>245</u>

Introduction générale

Depuis déjà plusieurs années se développe l'idée de devoir recourir aux énergies renouvelables pour faire face aux besoins énergétiques croissants, à l'appauvrissement des ressources fossiles et au souci de préservation de l'environnement. De nos jours environ 85 % de l'énergie consommée dans le monde est dérivée de la combustion de combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et les gaz naturels. Au cours des dix dernières années, la production d'énergie renouvelable a connu une rapide croissance du fait d'une prise de conscience de la disponibilité de plus en plus limitée des combustibles fossiles [1], leur impact négatif sur l'environnement [2] aussi bien que le prix élevé et fluctuant du pétrole.

L'énergie solaire photovoltaïque (PV) fait partie des sources d'énergie promises à un bel avenir. En effet, dans la perspective de trouver des sources d'énergie alternatives, le PV a un très grand potentiel puisque l'énergie solaire présente l'avantage unique de n'engendrer aucune émission de gaz à effet de serre en cours de fonctionnement et d'être disponible sur toute la surface du globe de façon abondante. Pour donner une idée du potentiel de cette énergie, la quantité annuelle totale d'énergie solaire atteignant la surface de la terre est estimée à 63.10^{15} W [3] qui correspond à mille fois la quantité totale d'énergie requise pour la population à la surface de la terre (à savoir 15.10^{12} W en 2009). Il est admis que ce besoin énergétique va augmenter considérablement les quarante prochaines années à venir du fait de la croissance de la population, de l'augmentation de la qualité de vie et de l'accès à la consommation pour les pays du monde en voie de développement [4].

Produire de l'énergie à partir de sources renouvelables, telle que la lumière solaire, est conditionnée par un problème de coût. La technologie photovoltaïque principalement développée de nos jours est la filière du silicium cristallin. Elle constituait environ 90 % de la part du marché du photovoltaïque en 2008, et la capacité moyenne annuelle de croissance de la production de cellules photovoltaïques à base de silicium a été de 30 à 50 % ces dix dernières années. En dépit de cette progression, la part globale du photovoltaïque dans la production d'énergie est encore très faible. L'inconvénient majeur de ces dispositifs est leur coût de fabrication, rendant l'électricité produite trop coûteuse pour de nombreuses applications. Ainsi l'électricité produite par des installations élaborées à base de matériaux inorganiques est encore deux à quatre fois plus chère comparée à l'électricité produite traditionnellement à partir du nucléaire, du pétrole, de centrales thermiques au gaz, ou centrales hydroélectriques etc..

Pour pallier ce problème, de nombreux efforts sont dédiés au développement de technologies de fabrication de films minces pour le photovoltaïque peu coûteuses [5-7]. Et c'est dans l'optique de rendre l'énergie PV concurrentielle que s'inscrit la filière du solaire photovoltaïque organique qui allie des avantages économiques (coût réduit), mécaniques (légèreté et flexibilité) et pratiques (facilité de mise en œuvre). Les modules ou cellules photovoltaïques organiques flexibles et semi-transparents offrent la possibilité d'être produits avec une large gamme d'architectures différentes, ce qui ouvre la voie à de nouvelles applications telles que des recharges portables pour des dispositifs de petites tailles; le principal marché visé étant cependant l'intégration dans le bâtiment (fenêtres) [8].

L'objectif de la filière organique est de produire en masse des cellules photovoltaïques organiques performantes, à bas coût, et de commercialiser à grande échelle des modules solaires ayant une durée de vie de 10 ans pour le flexible et 15 ans pour le rigide. Si un seul des trois paramètres clés - efficacité, coût et durée de vie - n'est pas atteint, la filière restera confinée à un marché de niche [8-10]. On peut considérer que les deux premiers critères sont atteints du fait d'importants efforts de recherche consacrés à l'amélioration de l'efficacité de conversion (la barre des 9% a été récemment dépassée) [11, 12], et du développement industriel de procédés d'impression à bas coût (rouleaux d'impression « roll-to-roll », jet d'encre, etc....).

Le verrou majeur à lever avant d'envisager une exploitation réelle et une production massive est l'augmentation de la durée de vie. Les premières études consacrées au suivi de l'évolution des propriétés photovoltaïques au cours du temps de cellules photovoltaïques organiques ont mis en évidence une perte rapide des performances due à la présence d'oxygène, de vapeur d'eau, et à l'impact de la lumière [13]. Pour remédier aux deux premiers problèmes, il est nécessaire d'encapsuler la cellule afin de l'isoler le plus possible de l'atmosphère ambiante. La conception et la réalisation de cette couche « barrière » fait actuellement l'objet d'une attention croissante, notamment au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) [14]. En revanche, très peu de recherches étaient consacrées au troisième point, notamment en ce qui concerne la couche active, avant l'implication dans ce domaine du LPMM. Une première étude a alors été conduite sur le système le plus performant de l'époque, le mélange MDMO-PPV / PC₆₀BM [15], suivie d'une étude sur le mélange P3HT/PC₆₀BM [16]. Outre la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours du photo-vieillessement du polymère, ainsi que de son mélange avec le dérivé du

fullerène, ces travaux ont permis de mettre en évidence une grande stabilité des systèmes en absence d'oxygène. Ces analyses ont été les toutes premières à montrer que les produits utilisés pourraient offrir une durabilité de plusieurs années en conditions d'usage moyennant une encapsulation efficace. Pour des raisons pratiques, ces analyses ont été conduites sur des systèmes incomplets, sans cathode.

Ce travail de recherche s'est effectué dans le cadre du projet ANR Vistasolor qui a pour objectif majeur de développer une stratégie d'amélioration de la stabilité de cellules solaires organiques à base de P3HT / PC₆₀BM puisque ces cellules solaires sont parmi celles qui focalisent actuellement le plus d'attention tant au niveau recherche que développement. Plusieurs études récentes ont permis de mettre en évidence que les processus photovoltaïques dépendent des paramètres structuraux du P3HT. En effet la régiorégularité, le poids moléculaire, l'indice de polydispersité du P3HT, les défauts ou impuretés, ont une influence sur la morphologie de la couche active, morphologie qui conditionne les performances du dispositif [17, 18]. L'optimisation de la couche active, à savoir traitement thermique, ratio P3HT / PC₆₀BM, solvant, est donc spécifique d'un P3HT.

Dans le domaine du PV organique, les cellules à base de polymère ont mauvaise réputation à cause justement de l'utilisation de polymère. Tout d'abord les polymères sont connus pour mal vieillir sous l'impact de la lumière, et il a été effectivement montré que le P3HT est photochimiquement instable, à l'air ambiant [19] ou en absence d'oxygène [20]. Le deuxième point est relatif à la reproductibilité de la synthèse du P3HT. Toute modification structurale du P3HT peut en effet avoir des conséquences importantes sur la morphologie de la couche active et donc sur le rendement de photoconversion.

On peut alors légitimement se poser trois questions. i) Est-ce que le système le plus performant est le plus durable ? ii) Y'a-t-il un paramètre structural du P3HT qui va être crucial quant à sa stabilité photochimique ? iii) Peut-on considérer que deux lots de P3HT permettront d'atteindre les mêmes performances sans avoir à refaire l'étape longue et fastidieuse d'optimisation de la morphologie. Pour répondre à ces trois questions, nous nous sommes procurés différents P3HT commerciaux très régioréguliers (>98%) ou peu régioréguliers (< 95%), dont l'indice de polydispersité, le poids moléculaire et la pureté étaient différents, le coût pouvant aller du simple au quintuple.

Un autre objectif que nous avons cherché à atteindre au LPMM était d'étudier la dégradation de la couche active au sein des dispositifs en faisant « l'autopsie » de cellules vieilles. Pour ce faire, nous avons fait partie d'une collaboration inter-laboratoire dont l'objectif est d'étudier et d'identifier les mécanismes de vieillissement de cellules correspondant à l'état de l'art. Cette collaboration a été mise en place au cours du congrès « International Summits on Organic photovoltaic Stability » (ISOS) [21].

Le premier chapitre est une introduction générale aux cellules photovoltaïques « tout organique » à simple hétérojonction volumique. Après avoir explicité leur fonctionnement, nous détaillerons leurs paramètres caractéristiques, leur mise en œuvre, leur architecture et les matériaux utilisés. Nous nous intéresserons ensuite à l'amélioration des performances des cellules par l'optimisation de la morphologie de la couche active en regardant plus particulièrement l'effet du traitement thermique et l'influence de la microstructure du P3HT. Puis, nous présenterons une vue d'ensemble du vieillissement des cellules, avant de nous focaliser sur les causes du vieillissement et les conséquences sur le dispositif et ses propriétés d'usage.

Dans la partie expérimentale qui vient ensuite, nous avons affiné les données imprécises des fournisseurs des quatre P3HT étudiés dans ce travail grâce à différentes techniques analytiques : RMN, chromatographie d'exclusion stérique, micro-analyse.

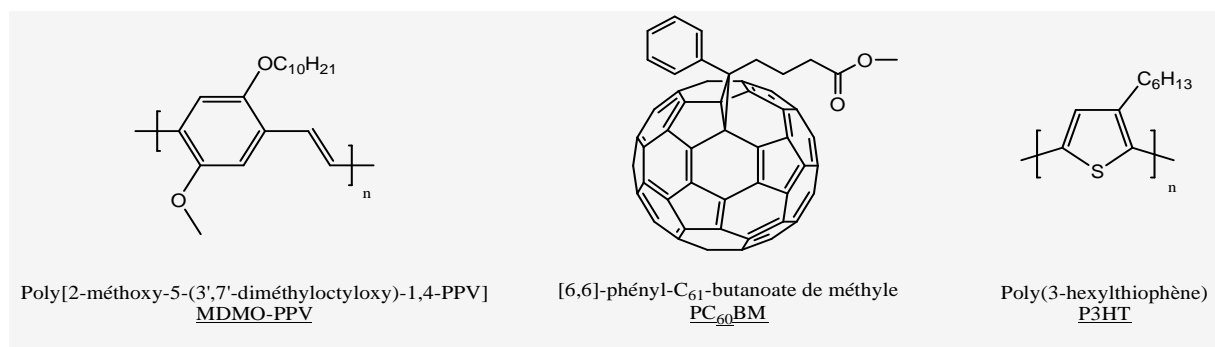
Le troisième chapitre est consacré à la relation entre la microstructure du P3HT et sa photostabilité. L'objectif de ce point est de déterminer tout d'abord le ou les paramètres structuraux du P3HT ayant un impact sur sa photostabilité, puis de compléter le mécanisme de photodégradation du P3HT par l'analyse des produits gazeux de bas poids moléculaire.

Ensuite, dans le quatrième chapitre, nous caractériserons la couche active avant recuit pour déterminer l'effet de la mise en mélange du P3HT avec le PC₆₀BM sur les propriétés morphologiques et/ou optoélectroniques. Dans une deuxième partie, nous aborderons l'effet du traitement thermique permettant d'améliorer les performances d'une cellule. Nous analyserons l'effet du recuit sur la morphologie et le transfert de charge au sein de la couche active en fonction de la microstructure du P3HT. L'objectif est de déterminer quel paramètre structural conditionne le protocole de mise en œuvre permettant l'optimisation

des performances. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, la reproductibilité de plusieurs lots de P3HT sera étudiée en terme de microstructure, de photostabilité et de performance.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la dégradation de la couche active P3HT/PC₆₀BM au sein de dispositifs complets soumis à un vieillissement artificiel accéléré. Les dispositifs ont été réalisés par l'XLIM dans le cadre de l'ANR VISTASOLOR, ou obtenus dans le cadre de la collaboration ISOS. Nous confronterons les résultats que nous avons obtenus concernant l'évolution de la couche active des cellules aux mécanismes de vieillissement suggérés à l'issue des analyses non destructives et rendant compte de la perte de performance des dispositifs.

En conclusion, le but ultime de cette thèse est de répondre aux deux questions suivantes : quel est l'effet de la microstructure du P3HT sur l'optimisation et la durée de vie des dispositifs ? Et la dégradation de la couche active participe-t-elle à la perte des performances des dispositifs en conditions d'usage ?



Structure chimique du MDMO-PPV, du PC₆₀BM et du P3HT

Chapitre 1 : Fonctionnement
et Vieillissement des Cellules
Photovoltaïques Organiques

INTRODUCTION

Pour faire face à l'épuisement des réserves fossiles et au problème majeur de l'augmentation de l'effet de serre, il est indispensable de recourir à des sources d'énergie propres et inépuisables. L'énergie solaire présente l'avantage unique d'être disponible sur toute la surface du globe de façon importante et de n'engendrer aucune émission de gaz à effet de serre en cours de fonctionnement. Cette énergie peut être exploitée sous forme photovoltaïque pour produire de l'électricité à l'aide d'un dispositif appelé cellule photovoltaïque, ou plus communément cellule solaire. Dans un marché dominé par les cellules à base de silicium, le développement commercial des cellules photovoltaïques organiques à base de polymères est conditionné par trois paramètres : performances, coût et durée de vie.

Dans ce chapitre bibliographique nous commencerons par détailler le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques, leurs paramètres caractéristiques ainsi que leur architecture et les matériaux couramment utilisés. Cette partie sera limitée au seul cas des cellules à architecture standard et à simple jonction.

Puis nous nous intéresserons à l'amélioration des performances d'une cellule par l'optimisation de la morphologie de la couche active de la cellule. L'attention sera portée sur le mélange P3HT/PC₆₀BM qui est le couple le plus étudié et utilisé à l'heure actuelle au sein des cellules solaires. Deux paramètres seront particulièrement étudiés : l'effet d'un traitement thermique et l'influence de la microstructure du polymère conjugué utilisé dans la couche active.

Une dernière partie sera dédiée au vieillissement de ces cellules. Quelles en sont les causes ? Comment le vieillissement affecte-t-il le dispositif et ses propriétés d'usage ?

L'utilisation des matériaux organiques pour des applications photovoltaïques est étudiée depuis les années 1970. Cependant le développement de cette technologie a été limité pendant près de deux décennies du fait des faibles rendements de conversion obtenus. Depuis la fin des années 1990, la hausse rapide des performances a suscité un nouvel essor du photovoltaïque organique, aussi bien scientifique qu'économique. Ces nets progrès ont été rendus possibles notamment par l'utilisation de nouveaux matériaux et la conception de structures plus « sophistiquées ».

Très schématiquement, les cellules sont constituées d'une couche active organique insérée entre deux électrodes, l'ensemble étant déposé sur un substrat transparent en verre ou en polymère. L'anode, qui doit être transparente, est dans la grande majorité des cas un oxyde d'indium et d'étain (ITO – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$), alors que la cathode est métallique (Al, Ca, Ag...). Des couches intermédiaires peuvent également être insérées entre la couche active et les électrodes afin d'améliorer les propriétés du dispositif. C'est notamment le cas d'une couche de PEDOT-PSS (polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrène sulfonate) déposée sur l'anode permettant notamment de diminuer les pertes de charge.

La couche active est basée sur le concept de l'hétérojonction en volume, associant un donneur (D) et un accepteur (A) d'électrons. Le système le plus étudié et utilisé est le mélange [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC_{60}BM) (accepteur d'électrons) [22, 23] / poly(3-hexylthiophène) (P3HT) (donneur d'électrons) [24-28].

A coté de cette architecture standard, des cellules solaires dites « inverses » sont actuellement de plus en plus étudiées. Comme leur nom l'indique, la séquence des couches est inversée et les électrons sont extraits en face avant. Ces structures inverses ont l'avantage d'être plus stables que les architectures conventionnelles [29, 30]. Cependant, comme les cellules inverses sont étudiées depuis moins longtemps que les cellules standard, leurs performances sont moindres mais l'écart entre les deux architectures se réduit considérablement de nos jours.

La Figure I 1 compare les deux géométries de cellules solaires organiques citées précédemment : la cellule de structure de type « normal » et la cellule de structure de type « inverse ».

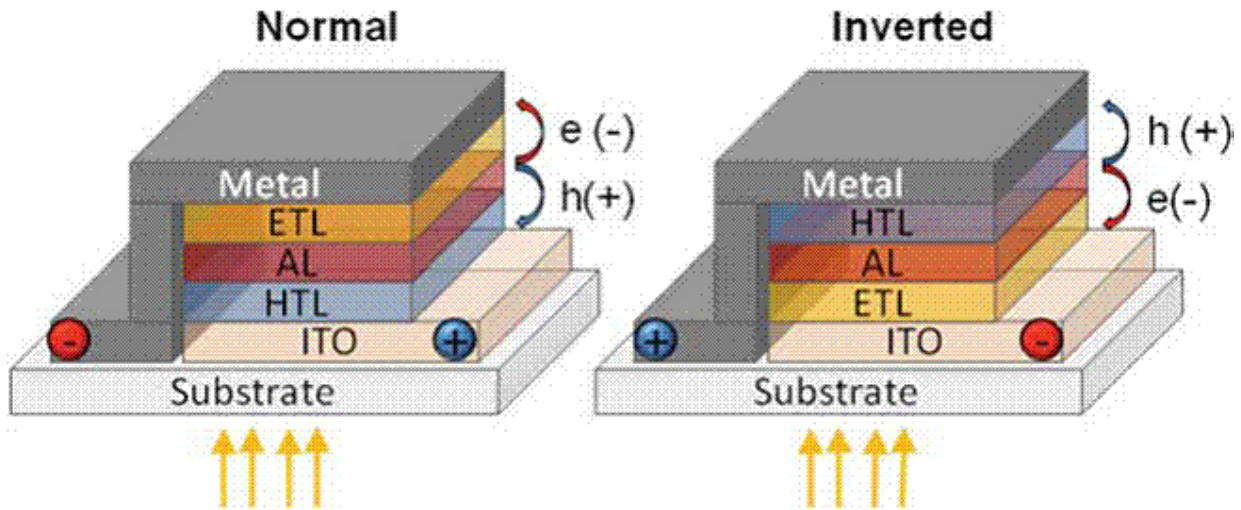


Figure I 1. Dispositif de géométrie de type “normal” à gauche et “inverse” à droite avec illumination par le dessous (ETL = couche transporteuse d’électrons, AL = couche active, HTL = couche transporteuse de trous).

Dans le cadre de cette thèse, l’essentiel du travail a porté sur des cellules de type « normal ».

I. Principe de fonctionnement

1 Effet photovoltaïque

La conversion de l’énergie lumineuse en électricité au sein d’une cellule photovoltaïque organique peut être décomposée en quatre étapes (Figure I 2) [31] :

- absorption d’un photon et création d’un exciton ;
- diffusion de l’exciton jusqu’à un site de dissociation ;
- dissociation de l’exciton et création de porteurs de charge libres ;
- transport des charges et collecte aux électrodes.

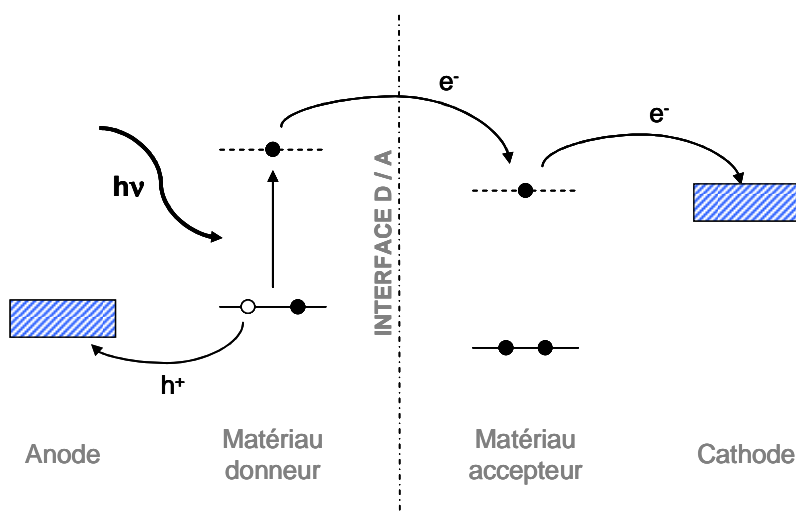


Figure I 2. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique (en trait plein les orbitales HOMO et en pointillés les LUMO).

L'absorption d'un photon d'énergie suffisante par un groupe chromophore du matériau donneur se traduit par la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ceci entraîne la formation d'une paire électron - trou, appelée exciton et caractérisée par une énergie de liaison EL. Cet exciton diffuse ensuite au sein de la couche active avant de se dissocier ou de se recombiner. Contrairement au cas des cellules inorganiques, à température ambiante, l'énergie thermique est insuffisante pour vaincre EL et séparer les charges. En revanche, étant donné que chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie HOMO et LUMO différents, la dissociation de l'exciton peut alors être obtenue à l'interface des deux composants. Celle-ci s'opère par un transfert d'électron d'un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système. La longueur de diffusion des excitons est donc un paramètre fondamental du processus de photogénération, puisqu'une longueur de diffusion faible favorise la recombinaison [32]. De même, il est primordial de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux afin d'augmenter l'efficacité de dissociation [33].

Après dissociation, la charge négative (l'électron) passe dans la bande LUMO du matériau accepteur alors que la charge positive (le trou) reste dans la bande HOMO du donneur. Une fois les charges séparées, elles doivent encore être acheminées jusqu'aux électrodes. Pour ce faire, un champ électrique est créé en associant deux électrodes asymétriques. Ceci permet de collecter les trous à une électrode à haut travail de sortie (anode) et les électrons à une électrode à bas travail de sortie (cathode). Afin de limiter la

recombinaison des charges durant le transport jusqu'aux électrodes, il convient d'utiliser des matériaux ayant des mobilités de trous et d'électrons les plus grandes possibles.

2 Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension, à la fois dans le noir et sous éclairement, permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque. La Figure I 3 donne deux exemples de caractéristiques $J(V)$, dans le noir et sous éclairement.

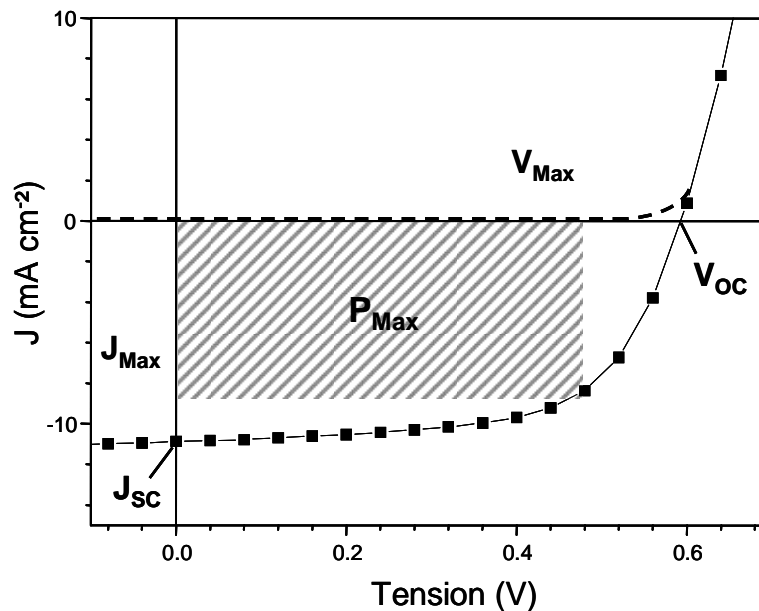


Figure I 3. Caractéristiques courant - tension d'une cellule photovoltaïque : à l'obscurité (---) et sous éclairement (-).

A partir de la caractéristique sous éclairement, différents paramètres sont extraits qui permettent d'accéder au rendement de photoconversion de la cellule (η). Celui-ci est donné par la formule suivante :

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P}$$

- avec :
- P_{Max} , la puissance maximale délivrée par le dispositif ;
 - P , la puissance incidente ;
 - J_{SC} , le courant de court-circuit ;

- V_{OC} , la tension de circuit ouvert ;
- FF, le facteur de forme.

Ces grandeurs permettent de comparer des dispositifs différents, éclairés dans des conditions identiques (puissance, répartition spectrale, température). Les conditions standard (ASTM G173 ou IEC 60904-3) imposent un éclairement de 1000 W m^{-2} , un nombre d'air masse global AM 1.5G et une température de 25°C [34].

La physique des cellules solaires organiques a déjà fait l'objet de plusieurs publications et chapitres d'ouvrage [35-38]. Une revue détaillée des paramètres qui influencent chaque grandeur caractéristique a notamment été réalisée par Brabec [36]. Ici, nous nous contenterons de rappeler brièvement quelques points.

2.1 Le courant de court-circuit

Le courant de court-circuit (J_{SC}) correspond au courant qui traverse la cellule sous illumination et tension nulle. Le courant maximal délivré par une cellule est donné par la formule [38] :

$$J_{SC} = \int_{AM1.5} e \times N_{ph}(\lambda) \times \eta_{EQE}(\lambda) d\lambda$$

- avec :
- e , la charge élémentaire ;
 - $N_{ph}(\lambda)$, la densité du flux de photons à la longueur d'onde λ
 - $\eta_{EQE}(\lambda)$, le rendement quantique externe à la longueur d'onde λ , qui est égal au rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents. Ce rendement quantique dépend de l'efficacité de chacune des quatre étapes de la conversion photovoltaïque.

Ainsi, le courant de court-circuit dépend notamment du recouvrement entre le spectre de la source lumineuse et le spectre d'absorption de la couche active ainsi que du rendement de formation des porteurs de charge (lié à la diffusion et à la dissociation des excitons). La morphologie de la couche active est donc un paramètre clé.

2.2 La tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert (V_{OC}), mesurée lorsque aucun courant ne traverse la cellule, est quant à elle étroitement liée à la structure du dispositif. En effet, elle dépend quasi linéairement de la différence d'énergie entre le niveau LUMO du matériau accepteur et le niveau HOMO du matériau donneur [11].

Il a également été montré que la nature des interfaces couche active – électrode affectait la valeur de la V_{OC} . En effet, l'ajout de couches intermédiaires permettant de diminuer les pertes de charge augmente la V_{OC} . C'est pourquoi une couche de PEDOT:PSS (polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate) est généralement déposée sur l'anode. L'insertion d'une fine couche de LiF sous la cathode permet également, mais dans une moindre mesure, d'accroître la V_{OC} .

2.3 Le Facteur de forme

Néanmoins, la présence de LiF engendre une amélioration importante du facteur de forme (FF) [39]. Ce dernier est défini comme le rapport de la puissance maximale au produit de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit, soit :

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_{Max} \times J_{Max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

Il rend compte de la qualité de la forme des courbes $J(V)$. Dans le cas limite où $FF \rightarrow 1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

3 Matériaux

Comme précisé précédemment, deux matériaux de natures différentes doivent être associés au sein de la couche active : l'un donneur d'électrons (conducteur de trous), l'autre accepteur (conducteur d'électrons).

Dans le but d'atteindre une efficacité maximale, plusieurs critères doivent être respectés lors de la sélection de ces matériaux :

- les composés choisis doivent présenter une forte absorbance dans l'UV-visible ;
- les barrières énergétiques doivent être optimisées au niveau de la jonction donneur / accepteur (D / A) ;
- les mobilités des porteurs de charge doivent être élevées dans les matériaux traversés.

3.1 Le matériau donneur (type p)

En général, on distingue deux grandes classes de matériaux organiques donneurs selon la valeur de leur masse molaire : les polymères semi-conducteurs et les « petites » molécules ($M_w < 1000 \text{ g mol}^{-1}$). Ici, nous nous intéresserons uniquement aux composés de la première catégorie, dont quelques exemples sont présentés sur la Figure I 4.

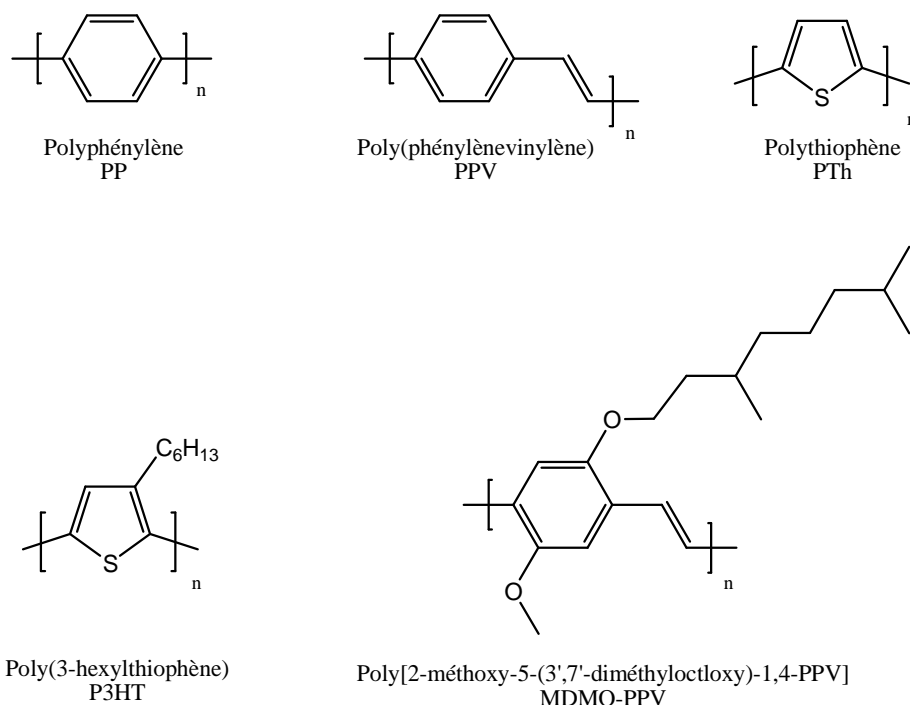


Figure I 4. Quelques exemples de polymères « donneurs ».

L'histoire de ces polymères semi-conducteurs a débuté à la fin des années 1970 lorsque Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont démontré que le polyacétylène pouvait, sous

certaines conditions, conduire le courant électrique [40]. S'en sont suivies plus de 35 années de recherches consacrées au développement de nouvelles familles de composés. Parmi les différentes familles recensées, celle du polythiophène et de ses dérivés suscite un vif intérêt. Ceci s'explique par leur conductivité élevée et par la facilité de mise en oeuvre qu'ils offrent.

Deux avancées majeures ont jalonné le développement de ces matériaux :

- en 1985 tout d'abord, avec la synthèse du premier dérivé soluble du polythiophène, obtenu grâce à l'ajout d'un substituant alkyle sur le noyau thiophénique [41] ;
- en 1992 ensuite, avec l'obtention des premiers poly(3-alkylthiophènes) entièrement régioréguliers [42, 43].

Ces polymères quasiment exempts de défauts de couplages présentent une plus grande planéité, d'où des propriétés accrues, notamment en terme de conductivité [44]. Le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier ou RR-P3HT a été considéré jusqu'à peu comme un des matériaux les plus intéressants. En effet, il combine des propriétés très intéressantes : une bonne solubilité dans les solvants usuels et une grande mobilité des trous (supérieure à $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [45-47], mobilité largement dépendante de sa cristallinité, de l'orientation des chaînes du polymère et de son poids moléculaire ; le P3HT possède aussi une bonne capacité d'auto-organisation [48]. Cependant le gap énergétique est assez faible, $E_g \sim 1,9 \text{ eV}$, et n'offre pas un recouvrement optimisé avec le spectre solaire. Il est en effet important de noter que seule une fraction de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre peut être absorbée du fait du gap énergétique des matériaux organiques. Le gap énergétique typique d'un polymère conjugué se situe entre 2 et 3,5 eV ce qui limite l'absorption de l'énergie solaire. Il a par exemple été calculé que le P3HT ($E_g = 1,9 \text{ eV}$) est seulement capable d'absorber à peu près 46 % du nombre de photons incidents [49] et ceci seulement dans la gamme de longueur d'onde 350 - 650 nm. Développer un polymère qui pourrait capter tous les photons en dessous de 1,1 eV permettrait l'absorption de 77 % de l'énergie solaire incidente à la surface de la terre [50]. Pour pallier ce problème, d'importants efforts de recherche ont été orientés vers la synthèse de polymères conjugués de faible gap énergétique dits « low band gap » qui absorbent beaucoup plus l'énergie solaire.

Il faut également noter que les performances des dispositifs dépendent non seulement du gap énergétique du polymère conjugué mais aussi de la position de la HOMO et de la

LUMO qui peut limiter la V_{OC} des dispositifs [51]. Pour tenir compte de ces deux paramètres et augmenter la mobilité des charges par un effet « push-pull », les polymères « low band gap » synthétisés ces dernières années sont constitués d'un enchaînement de groupes donneur et accepteur favorisant ainsi la mobilité des charges [52, 53]. Nous avons reporté sur la Figure I 5 quelques uns des polymères dérivés du poly(2,7 carbazole) synthétisés par l'équipe du Professeur Mario Leclerc qui fut l'un des pionniers dans ce domaine [54]. L'augmentation du recouvrement entre le spectre d'absorption des matériaux et le spectre solaire permet alors de générer plus d'excitons et donc d'accroître la densité de courant de court-circuit. Ainsi, pour se limiter à un seul exemple, il a ainsi été possible de passer d'un rendement de conversion de ~ 5% avec le P3HT [55] à plus de 6% avec le PCDTBT [56].

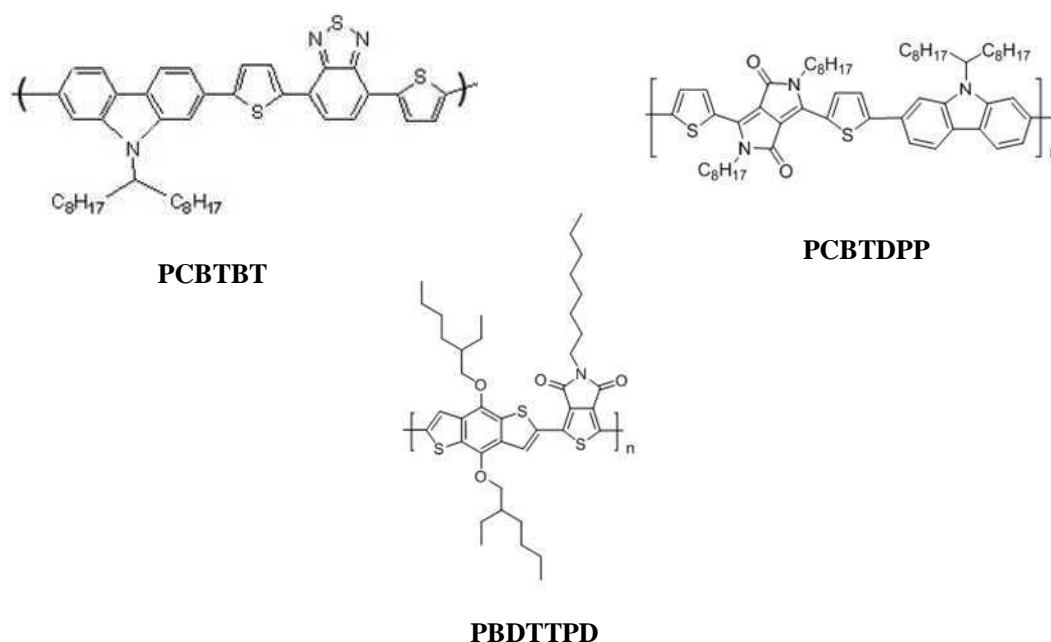


Figure I 5. Quelques exemples de polymères dits « low band gap ».

3.2 Le matériau accepteur (type n)

Tout d'abord, il faut rappeler que le niveau LUMO de ce composé doit se situer entre la HOMO et la LUMO du polymère. De plus, le transfert électronique entre le donneur et l'accepteur doit être aussi rapide que possible pour éviter la désactivation des excitons. En 1992, Sariciftci et al mettent en évidence un transfert électronique photoinduit ultrarapide de l'état excité d'un polymère semi-conducteur, en l'occurrence le PPV (poly(phénylènevinylène)), vers le Buckminster fullerène C₆₀ (Figure I 6) [57]. En effet, ce

transfert se déroule sur des durées inférieures à la picoseconde sitôt après l'excitation (40 fs pour le système PPV / PC₆₀BM). Etant donné que tous les autres processus de relaxation sont nettement plus lents, la très grande majorité des électrons générés par l'absorption d'un photon est transférée au C₆₀. Le rendement quantique de séparation des charges photoinduites est donc proche de l'unité. Depuis, les progrès de l'ingénierie moléculaire ont permis de synthétiser des dérivés du C₆₀ offrant une solubilité largement supérieure à celle de leur composé parent [22]. Ces dérivés présentent en outre deux avantages : une conductivité électronique élevée [58, 59], une grande faculté à s'organiser sous forme de structures cristallines favorables à la conduction [60] et une grande mobilité des électrons. Aujourd'hui, c'est majoritairement le PC₆₀BM (Figure I 6) qui joue le rôle d'accepteur au sein des cellules photovoltaïques organiques. Le PC₆₀BM possède une grande mobilité des électrons et est soluble dans les solvants organiques usuels. La combinaison entre le P3HT et le PC₆₀BM a dominé ces dernières années la recherche sur les cellules solaires à base de polymère, et sert également de référence pour l'étude des performances des dispositifs [24, 61, 62]. Par contre, le système P3HT/PC₆₀BM ne permet de collecter qu'un quart des photons reçus à la surface de la terre. Avec les polymères « low band gap », l'accepteur le plus utilisé est le PC₇₀BM ; ces mélanges n'ont pas été étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

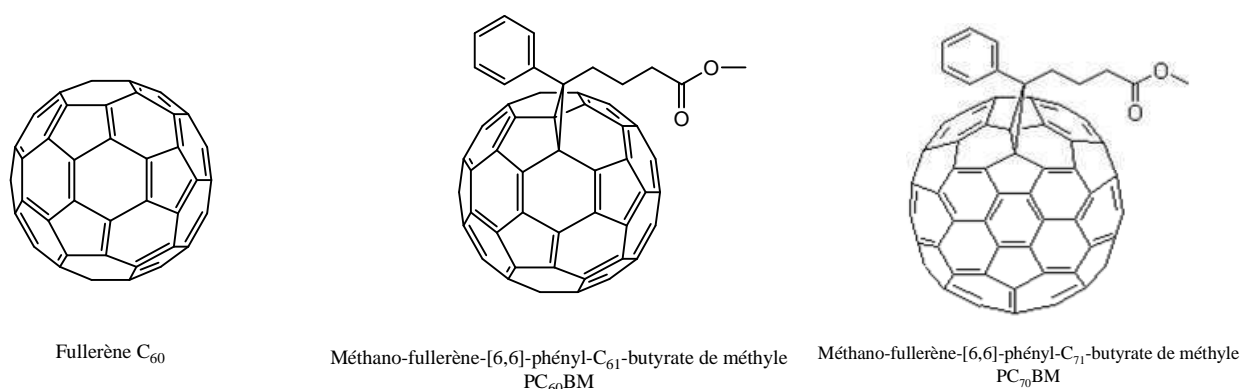


Figure I 6. Quelques exemples de matériaux « accepteurs ».

3.3 Maîtrise des niveaux d'énergie

A l'heure actuelle, la maîtrise des niveaux d'énergie est considérée comme étant la stratégie la plus prometteuse pour améliorer l'efficacité des cellules solaires de type hétérojonction en volume [11, 61] à condition que le mélange donneur/accepteur présente :

- Un transfert de charge photoinduit efficace ;
- Un bon recouvrement du spectre solaire ;
- Une bonne interpénétration des matériaux favorable à la création des charges et à leur diffusion aux électrodes ;
- Une mobilité de charge importante et « bien balancée », c'est-à-dire que la collecte de trous et d'électrons est équivalente aux électrodes respectives. En pratique, les matériaux organiques contiennent des impuretés et des désordres structuraux intrinsèques qui constituent des défauts. Ces défauts affectent et contrôlent les propriétés mécaniques, optiques et électroniques du matériau. Nguyen et al, par exemple, ont étudié et caractérisé ces défauts électriquement actifs dans des matériaux organiques [63].

La mise en œuvre de mélange donneur / accepteur pour des cellules solaires efficaces à base de polymères nécessite la prise en compte de nombreuses considérations opto-électroniques, auxquelles s'ajoutent la formulation liquide, la pureté chimique etc... Dans ce but, les chimistes font actuellement d'importants efforts de synthèse orientés vers la maîtrise des niveaux d'énergie, et une grande variété tant de dérivés du fullerène que de polymères conjugués sont proposés.

3.3.1 Les niveaux d'énergie des fullerènes

De nos jours, les matériaux accepteurs les plus utilisés sont les dérivés du fullerène en C_{60} ou C_{70} permettant d'atteindre des rendements de conversion entre 4 et 6%. Les fullerènes ne représentent pourtant pas en terme de niveau d'énergie HOMO - LUMO ou d'absorption optique le choix idéal pour la majorité des polymères donneurs [11]. Les dérivés fullerènes (C_x) dont le poids moléculaire est supérieur au C_{60} ($x > 60$) usuel permettent une plus large absorption de la lumière solaire à plus haute longueur d'onde ce qui permet une meilleure complémentarité avec le profil d'absorption du polymère donneur. Notons cependant que l'utilisation de fullerènes de plus haut poids moléculaire que le C_{70} ($x > 70$), avec des matériaux donneurs et des conditions de mise en œuvre classiques, ne permet pas une amélioration majeure des performances des dispositifs.

Ces dernières années le matériau accepteur de référence a donc été le PC₆₀BM. Avec le PC₆₀BM, la plupart des propriétés électroniques du C₆₀ classique sont conservées ou peu affectées. De plus, l'ajout du groupement substitué phényl-butyrates permet une bonne solubilité du PC₆₀BM dans une grande quantité de solvants organiques. Ce paramètre physique joue un rôle particulièrement important pour établir une bonne séparation de phase donneur / accepteur dans une cellule solaire polymère/fullerène. Cependant, le PC₆₀BM ne possède pas un niveau d'énergie LUMO très élevé. Une grande variété d'analogues dérivés a donc été synthétisée pour améliorer la position des niveaux d'énergie HOMO-LUMO [64-67] ainsi que la mise en œuvre du mélange donneur / accepteur. Une plus haute LUMO permettrait ainsi d'augmenter la V_{OC} qui n'est que d'environ 0.6 V pour un mélange P3HT/PC₆₀BM [56, 64, 66-68] (Figure I 7).

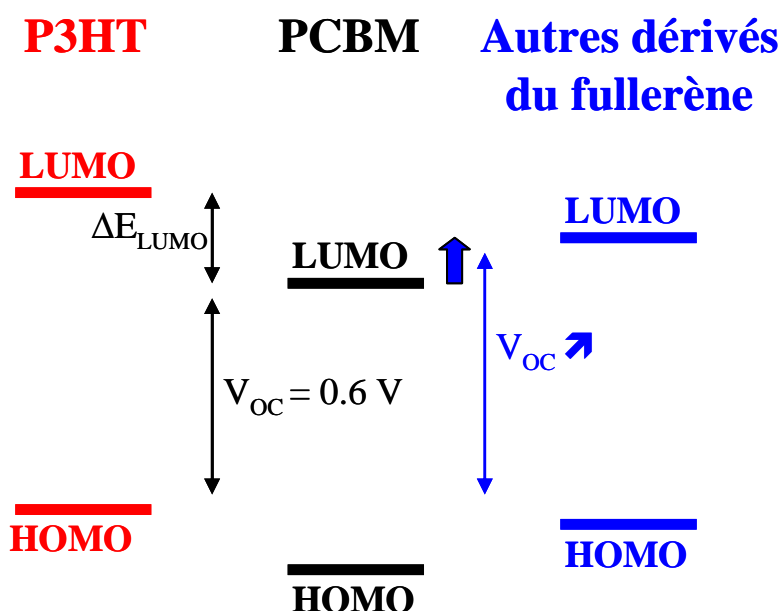


Figure I 7. Niveaux énergétiques du PC₆₀BM et des dérivés du fullerène par rapport au P3HT.

Il a été suggéré que pour une ΔE_{LUMO} d'environ 0.3 eV, un rendement d'environ 10% pourrait être atteint [11, 61]. Kooistra et al ont montré que le niveau d'énergie de la LUMO pouvait être augmenté en ajoutant des entités donneuses d'électrons, comme par exemple un groupe de type méthoxy ou méthyl-thio sur le cycle phényl du PC₆₀BM [67]. Cependant, ces nouveaux dérivés accepteurs ne permettent qu'un décalage d'un maximum de 100 meV de la LUMO. Il a également été montré qu'il est possible d'obtenir une meilleure position de la LUMO en utilisant des PC₆₀BM bisubstitués ou trisubstitués [66, 69].

3.3.2 Les niveaux d'énergie des matériaux donneurs d'électrons

De nombreux efforts ont été orientés vers la synthèse de polymères conjugués qui seraient susceptibles de palier le principal point faible du polymère de référence qu'est le P3HT, à savoir son gap énergétique d'environ 2 eV. La nécessité de trouver des polymères dits « low band gap », c'est-à-dire avec un gap énergétique compris entre 1,4 et 1,9 eV, permettant un meilleur recouvrement entre leur spectre d'absorption et le spectre solaire a entraîné la synthèse d'une grande variété de structures qui ont été testées dans des cellules solaires à base de polymère constituées de C₆₀ ou de C₇₀ comme accepteur.

Il est possible de diminuer le gap énergétique d'un polymère conjugué soit en augmentant la HOMO (c'est-à-dire en la rapprochant du vide) soit en diminuant la LUMO (c'est à dire en l'éloignant du vide). Cependant, la première solution va entraîner une diminution de la V_{OC} tandis que la seconde solution va entraîner la formation d'une ΔE_{LUMO} trop faible pour permettre le transfert d'électron (Figure I 8). Synthétiser un polymère satisfaisant ces deux conditions en trouvant un bon compromis n'est donc pas trivial.

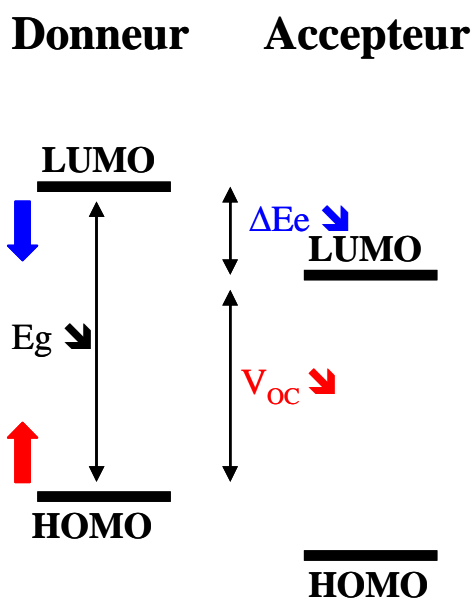


Figure I 8. Réduction du gap énergétique entre le donneur et l'accepteur : positionnement des différents niveaux énergétiques.

Mais grâce à l'amélioration de la synthèse de polymères de type « low band gap », de bien meilleures performances qu'avec un dispositif à base de P3HT ont été obtenues. Ong et

al ainsi que Hou et al ont obtenu des rendements de conversion supérieur à 6 % avec des polymères « low band gap » [70, 71]. Dou et al ont obtenu un rendement supérieur à 6 % en cellule classique mais également un rendement supérieur à 8 % en tandem [72].

Pour terminer cette partie du chapitre, nous reportons sur la Figure I 9, l'évolution du rendement de photoconversion certifié pour des cellules photovoltaïques ; l'architecture de la cellule, la nature des électrodes et celle des polymères utilisés n'est pas toujours communiquée.

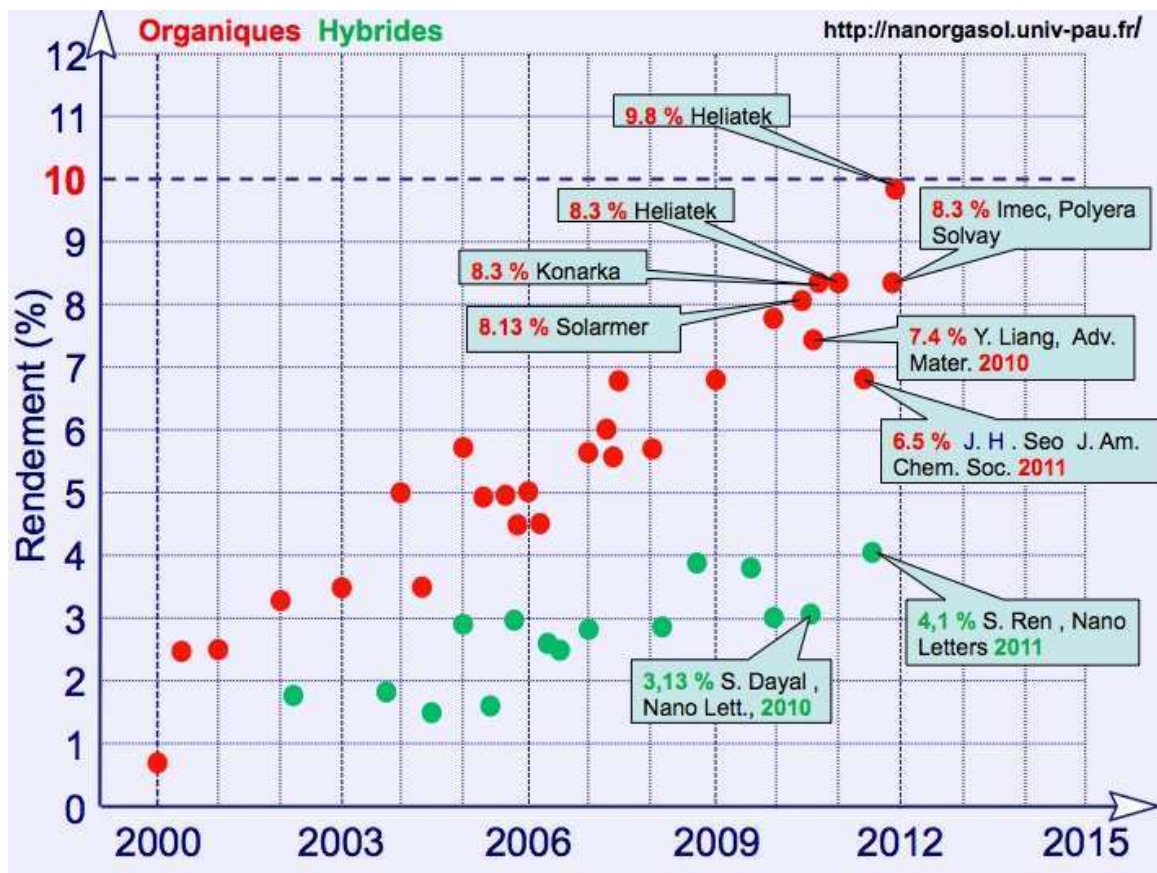


Figure I 9. Evolution du rendement de photoconversion certifié pour des cellules photovoltaïques.

II. Morphologie de la couche active. Optimisation des performances

1 Rôle de la morphologie de la couche active

Le contrôle de la morphologie de la couche active dans une cellule solaire est primordial pour améliorer les performances d'un dispositif. En raison des limitations propres aux matériaux organiques (courte durée de vie des excitons, mobilité des charges réduite...), le développement de structures adaptées est un important levier de performance. Etant donné que la dissociation des excitons intervient à l'interface entre le donneur et l'accepteur, augmenter la surface de contact entre les deux matériaux est donc nécessaire pour permettre une dissociation optimale des excitons. A cet effet, les cellules solaires polymères de type hétérojonction en volume se sont rapidement imposées comme structures de référence en remplacement des cellules solaires à simple composant polymère. L'interface entre le donneur et l'accepteur est en effet améliorée et une meilleure dissociation des excitons peut générer un meilleur J_{SC} . Le concept de l'hétérojonction a d'abord été introduit par Tang pour créer une meilleure séparation des charges [73]. Le concept a ensuite été appliqué à des cellules solaires à base de polymère ce qui a permis une nette augmentation du rendement grâce à une plus large interface donneur/accepteur [74].

Un désordre de la structure à l'échelle du nanomètre peut provoquer un rendement peu élevé des cellules du fait d'une mauvaise mobilité et d'une recombinaison importante des excitons [75]. Il est donc nécessaire de contrôler la morphologie de la couche active à l'échelle du nanomètre. Ainsi, le système très simple qui fut d'abord utilisé était celui de structures bicouches où le donneur était d'abord déposé sur l'anode au dessus duquel était ensuite déposé l'accepteur [76]. Mais cette structure bicouche ne permettait que la dissociation des excitons au niveau de l'interface entre les deux couches ce qui avait comme conséquence de faibles performances [77]. L'architecture classiquement utilisée de nos jours est donc l'hétérojonction en volume où le donneur et l'accepteur sont intimement mélangés pour former un réseau interpénétré à l'échelle du nanomètre. L'interface entre le donneur et l'accepteur est alors largement augmentée et les performances des dispositifs sont améliorées.

L'hétérojonction en volume s'avère donc être l'état de l'art des cellules solaires à base de polymère [78, 79].

L'optimisation des performances des cellules solaires organiques dépend alors en grande partie de la morphologie de la couche active. L'amélioration de la morphologie de la couche active dépend de la bonne interpénétration entre les deux matériaux constitutifs de la couche active. De manière à optimiser les performances du dispositif, la taille des domaines du donneur et de l'accepteur doit être optimisée tout en augmentant l'interface [23, 80]. Un réseau interpénétré des deux matériaux avec des domaines respectifs bien cristallins apparaît comme étant le modèle le plus intéressant [81]. La taille optimale des domaines est liée à la longueur de diffusion des excitons. La longueur de diffusion des excitons est la distance moyenne parcourue par l'exciton avant la recombinaison des charges, et elle dépend donc de la durée de vie et de la vitesse diffusion. La longueur de diffusion des excitons pour un matériau organique est de l'ordre de 10-15 nm [31]. Chaque exciton doit donc être formé en un point suffisamment proche d'une jonction D / A afin d'atteindre un site de dissociation avant recombinaison.

La séparation effectuée, les charges doivent ensuite être transportées jusqu'aux électrodes. La morphologie de la couche active joue alors un rôle prépondérant dans ce processus. Afin d'assurer un transport efficace, il est en effet indispensable d'avoir des réseaux continus très organisés de chacun des matériaux [82].

Pour résumer, il convient de trouver le juste milieu entre un mélange intime des constituants d'une part (favorable à la génération des charges), et la formation de chemins de percolation vers les électrodes d'autre part (favorable à la collection des charges). Dans l'idéal, la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique devrait donc ressembler à celle représentée sur la partie gauche de la Figure I 10. Dans la pratique, elle s'apparente plus à celle de la partie droite.

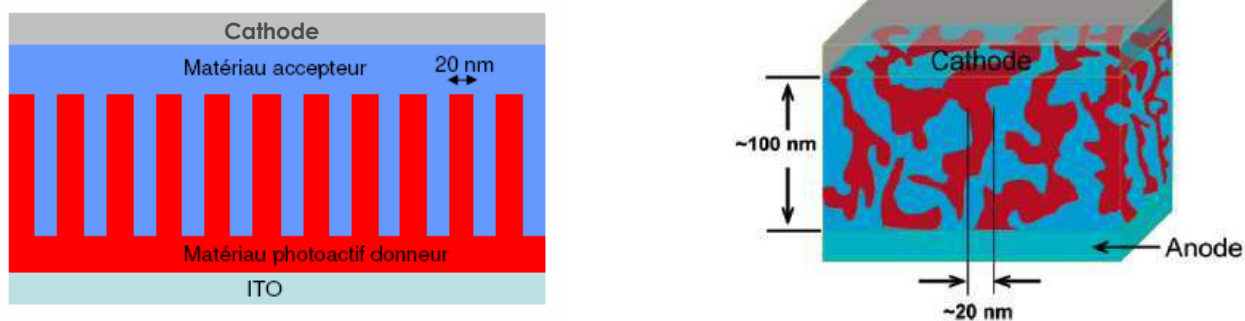


Figure I 10. Morphologie de la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume : (Gauche) cas idéal ; (Droite) cas réel.

Afin de contrôler au mieux la morphologie, encore faut-il être capable de la caractériser avec suffisamment de précision. Pour cela d'importants travaux ont été consacrés à l'analyse de la couche active à l'échelle nanométrique [27, 82-84]. Parmi les techniques les plus employées, nous pouvons citer la microscopie à force atomique (AFM), ainsi que les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET).

Le choix de la nature du solvant est un paramètre important. Outre les aspects liés à sa solubilité [65], le choix d'un solvant doit aussi être fait en fonction de sa vitesse d'évaporation. L'évaporation doit être relativement rapide pour limiter la séparation des phases, mais suffisamment lente pour que chaque matériau puisse cristalliser. Al-Ibrahim et al. ont par exemple montré que le chlorobenzène fournissait de meilleurs résultats que le chloroforme en terme d'agencement macromoléculaire [28]. Sachant que le PC₆₀BM est plus soluble dans le chlorobenzène que dans le chloroforme, et que d'autre part les dépôts sont moins uniformes avec ce dernier [85], il semble logique que le chlorobenzène soit devenu un solvant de choix pour l'évaporation de la couche active. Enfin, il faut noter que l'utilisation de l'*o*-dichlorobenzène conduit à l'obtention de résultats comparables, voire supérieurs à ceux atteints avec le chlorobenzène [86].

Le choix du ratio donneur / accepteur peut également jouer un rôle important. Contrairement au cas des dérivés du PPV, dont le ratio polymère/fullerène optimal était clairement établi, en l'occurrence 1 pour 4 en masse [50, 87], celui du système P3HT/PC₆₀BM est sujet à débat. En effet, on trouve dans la littérature des cellules optimisées dont la couche active contient entre 33% et 70% en masse de P3HT [87]. A partir du diagramme de phases

du mélange P3HT / PC₆₀BM, Müller et al ont établi que le système idéal devait théoriquement contenir entre 45 et 65% en masse de P3HT [88].

La formulation liquide est également un paramètre important. Radbeh et al ont montré notamment que la cristallisation et la séparation de phase induite par l'augmentation de la concentration du P3HT et du PC₆₀BM dans la phase liquide avant le dépôt de la couche active contrôle la nano-organisation du mélange polymère/fullerène au sein de la couche active [89].

En réalité, de très nombreux facteurs permettent de contrôler l'organisation du mélange donneur / accepteur et donc d'optimiser les performances du dispositif. Ils peuvent être regroupés en deux grandes classes :

- les paramètres extrinsèques, liés à la mise en œuvre du dispositif : nature du solvant [28, 86], ratio donneur / accepteur [90-92], technique de dépôt [93], réalisation d'un traitement thermique [24, 94] ...
- les paramètres intrinsèques, inhérents aux matériaux choisis : masse molaire et indice de polydispersité [46, 95], taux de régiorégularité [96], miscibilité [65]...

L'influence de chacun de ces facteurs a fait l'objet de plusieurs articles « revues » [27, 50, 87, 97], les systèmes MDMO-PPV / PC₆₀BM et P3HT / PC₆₀BM ayant été particulièrement étudiés. Ici, nous nous intéresserons uniquement au mélange P3HT / PC₆₀BM et nous nous concentrerons d'une part sur l'effet du recuit en ce qui concerne les paramètres extrinsèques, et d'autre part, pour les paramètres intrinsèques, sur l'impact de la microstructure et du poids moléculaire du P3HT sur les performances.

2 Effet du traitement thermique

Il a été montré que des traitements *a posteriori*, comme par exemple des traitements thermiques au-delà de la transition vitreuse du matériau actif, étaient cruciaux pour l'amélioration des performances. Une première nette avancée a été réalisée par Padinger et al qui ont montré qu'un post-traitement thermique permet une nette amélioration de la valeur du J_{SC}, du fait d'une augmentation de la mobilité des charges dans le P3HT [24]. Un recuit permet en effet au matériau de la couche active, et notamment aux chaînes du P3HT, de

s'organiser et de s'auto-assembler dans un état plus régulier et plus cristallin qui se traduit par une meilleure mobilité des charges. Durant le dépôt par spin-coating, une rapide évaporation du solvant perturbe la conformation planaire et l'ordre des chaînes du P3HT. Néanmoins, la capacité d'auto-organisation du P3HT peut permettre de retrouver cette structure si la vitesse de croissance de la couche active lors du passage de la solution à l'état solide est contrôlée.

Les traitements thermiques de couches actives P3HT/PC₆₀BM entraînent donc une amélioration des propriétés optiques et de la cristallinité [98, 99]. Ceci se traduit par une diminution de la résistance série, une amélioration et un meilleur balancement des propriétés de transport [98-100], et par conséquent une amélioration du rendement. Par exemple, Ma et al ont mis en évidence le fait que les valeurs du J_{SC} et du FF étaient améliorées avec un temps de recuit plus long du fait d'une configuration du réseau interpénétré de plus en plus marquée, comme cela peut être observé sur les images MET de la Figure I 11 [85].

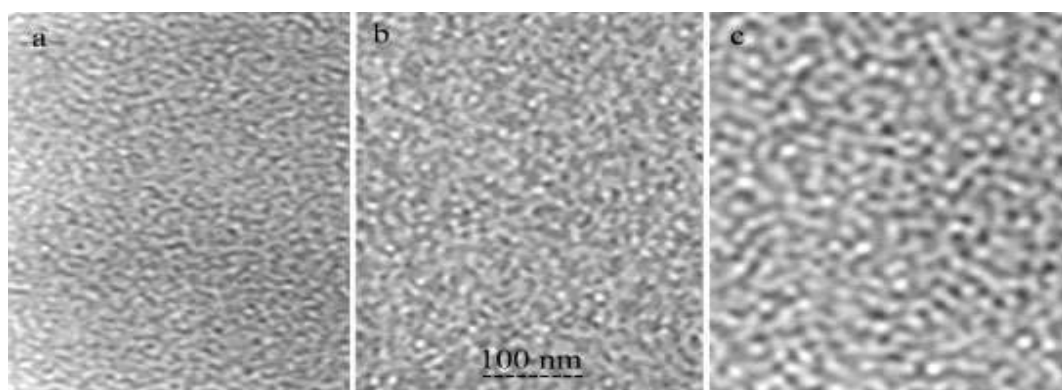


Figure I 11. Images MET de la morphologie de la couche active d'un film de mélange P3HT/PC₆₀BM avant traitement thermique (a), après un traitement thermique à 150°C pendant 30 minutes (b) et après un traitement thermique à 150°C pendant 2 heures (c) [85].

En séparant les phases, le traitement thermique améliore ainsi la cristallinité et facilite le transport des charges vers les électrodes. Savenije et al ont également montré, par microscopie électronique en transmission, la formation de domaines cristallins après recuit et par conséquent l'augmentation de la photoconductivité et de la mobilité des charges [101].

Il est également important de noter que les meilleures performances mesurées pour des dispositifs recuits ont été obtenues avec un recuit effectué sur le dispositif complet, c'est-à-dire après dépôt de l'électrode supérieure. En effet, il a été observé et démontré par différents groupes [85, 102, 103] qu'un recuit postérieur au dépôt de la cathode permet

d'atteindre de meilleures performances. Ma et al ont par exemple mis en évidence par imagerie AFM la forte interaction entre la couche active et la cathode [85] quand le recuit est effectué après le dépôt de cette dernière (Figure I 12).

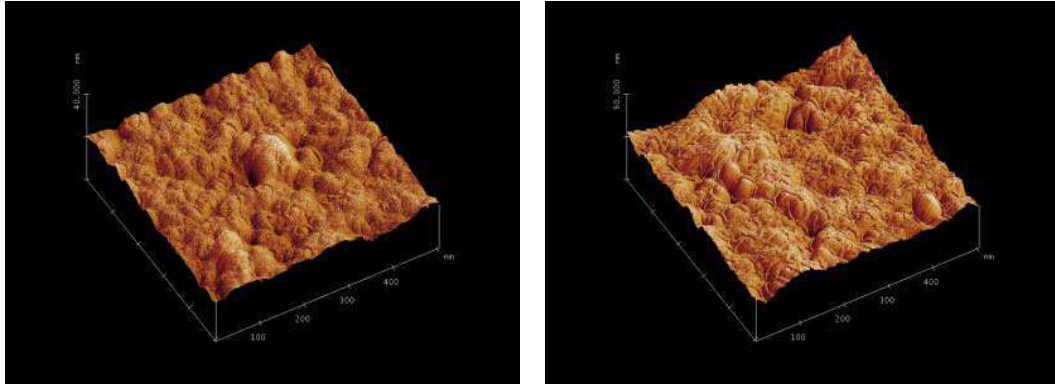


Figure I 12. Images AFM en amplitude d'un film recuit avant (à gauche) et après (à droite) dépôt de l'aluminium [85].

L'avantage majeur d'un meilleur contact entre la couche active et la cathode est d'empêcher un accroissement trop important des domaines cristallins du P3HT et du PC₆₀BM. L'effet du traitement thermique n'est donc pas limité aux seules propriétés de la couche active, mais également à l'interface entre la couche active et la cathode [85].

Enfin, plus récemment, Motaung et al ont montré qu'il est possible d'améliorer la cristallinité et la morphologie de la couche active en faisant subir un traitement thermique au substrat au moment du dépôt de la couche active [104].

3 Effet de la microstructure

Les nombreuses avancées pour améliorer l'efficacité des cellules solaires ont été le résultat d'une manipulation empirique de nombreux paramètres de mise en œuvre de la cellule : ajout de co-solvant, changement des conditions de traitement thermique, optimisation des interfaces ou encore l'ajustement du ratio P3HT:PC₆₀BM. L'influence de ces paramètres sur les performances de la cellule n'est pas triviale, les propriétés photophysiques du mélange dépendant de la microstructure du polymère conjugué, c'est-à-dire de son poids moléculaire, de sa dispersité, mais également, dans le cas du P3HT, de sa régiorégularité. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à l'influence de la régiorégularité et du poids

moléculaire du P3HT sur l'optimisation des performances d'une cellule solaire. Nous regarderons aussi l'impact de la pureté du polymère sur l'efficacité du dispositif.

3.1 Influence de la régiorégularité

Dans les polymères de type poly(3-alkylthiophène), le substituant 3-alkyl sur le cycle thiophénique peut être incorporé dans la chaîne du polymère en adoptant deux configurations différentes : la configuration « Tête-Queue » (HT) ou la configuration « Tête-Tête » (HH). Il existe donc quatre triades régioisomères sur la chaîne polymère : HT-HT, HT-HH, TT-HT et TT-HH représentées sur la Figure I 13.

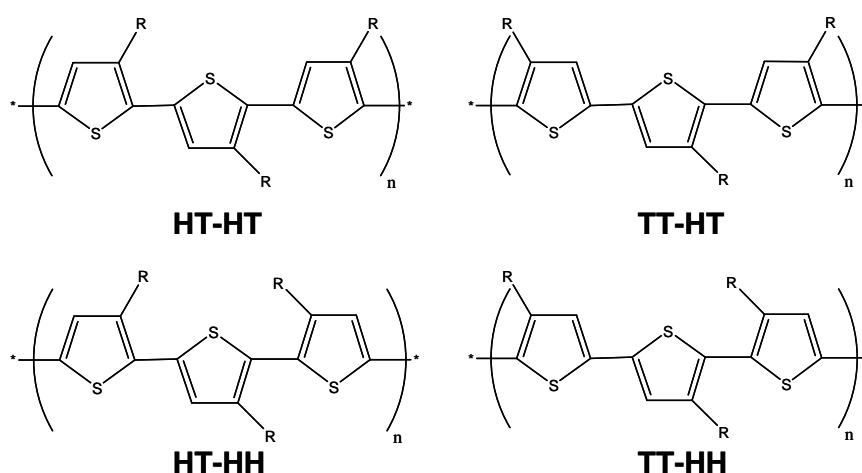


Figure I 13. Triades régioisomères du P3HT.

La régiorégularité est caractéristique de la distribution de ces différentes triades. La régiorégularité est classiquement déterminée par le pourcentage de la triade HT-HT qui représente la configuration la plus plane du fait d'un bon empilement des chaînes macromoléculaires.

De nombreuses recherches sur les poly(3-alkylthiophène) et autres polymères conjugués se sont concentrées dans le début des années 90 sur la régularité et la structure des chaînes polymères [93, 105-108]. Il a été démontré que les polymères HT régiospécifiques permettaient d'améliorer l'électroconductivité et les propriétés magnétiques contrairement aux polymères de régularité aléatoire. En effet, la présence d'un grand nombre de configurations HH se traduit par l'apparition de défauts dans la chaîne polymère ce qui a comme conséquence la diminution des propriétés physiques du matériau [51, 105-107, 109].

Les propriétés physiques qui ont été les plus étudiées sont la structuration et la cristallinité. Par exemple, Luzny et al ont montré qu'un polymère de haute régiorégularité adopte une structure planaire et est très cristallin, contrairement à un polymère moins régiorégulier [110].

Les phénomènes relatifs aux processus photovoltaïques tels que la création, la diffusion et la séparation des excitons, aussi bien que le transport des charges, sont gouvernés par la morphologie de la couche active et la ségrégation de phase du mélange P3HT/PC₆₀BM. Ce dernier phénomène, qui dépend de l'auto-organisation du P3HT, peut donc être influencé par son degré de régiorégularité [110-112]. En effet, tant les propriétés optiques [113] que les propriétés de transport [112] d'un film de P3HT sont améliorées avec le degré de régiorégularité. Les chaînes d'un P3HT régiorégulier tendent à s'empiler en une structure planaire dite « en lamelles » qui s'orientent perpendiculairement au substrat. Une plus haute régiorégularité va permettre un empilement plus intime des « lamelles » de telle sorte que les excitations optiques [113] et électroniques [114] créent des interactions interchaînes, aussi appelées interactions π - π^* . Ces interactions interchaînes, à l'origine de l'épaulement observé distinctement vers 600 nm à côté du maximum d'absorption principal observé vers 520 nm sur le spectre UV-visible [113], sont responsables de l'importante mobilité de champ observée pour les films de P3HT de haute régiorégularité [112]. Néanmoins, il est important de noter que l'influence de la régiorégularité sur l'optimisation des performances d'une cellule photovoltaïque est sujette à controverse, comme nous allons le montrer ci-dessous.

a) Kim et al ont étudié l'influence de la régiorégularité sur l'empilement des chaînes et ont montré qu'une plus haute régiorégularité entraîne un meilleur empilement des chaînes parallèlement au substrat [111]. Ce meilleur empilement des chaînes confère alors au mélange P3HT/PC₆₀BM de meilleures propriétés optiques et de transport. De ce fait, de meilleures performances des cellules solaires à base de P3HT/PC₆₀BM peuvent être obtenues en augmentant la régiorégularité. Cette amélioration est expliquée par l'augmentation de la valeur du J_{SC} et du rendement quantique externe (EQE) du fait d'une plus grande absorption dans le rouge, qui vont de paire avec une haute régiorégularité.

b) L'impact de la régiorégularité sur les propriétés optiques a fait l'objet de nombreuses autres études [18, 111, 115]. A même épaisseur de dépôt, un P3HT très régiorégulier a une plus grande absorbance qu'un P3HT peu régiorégulier. Le spectre d'absorption d'un P3HT très régiorégulier présente trois épaulements bien définis

caractéristiques d'une bonne structuration du polymère. A l'inverse, le spectre d'un P3HT peu régiorégulier est moins bien défini, plus élargi et présente un décalage du maximum d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde (Figure I 14). Ce résultat témoigne bien d'une plus courte longueur de conjugaison, donc d'une plus grande localisation de l'exciton augmentant ainsi le gap énergétique et limitant alors le transport des charges. L'épaule vers 600 nm caractéristique du « π - π^* stacking » c'est-à-dire du bon empilement des chaînes [113] est bien mieux défini et plus intense sur le spectre d'absorption d'un P3HT très régiorégulier ce qui permet notamment un meilleur recouvrement avec le spectre d'émission solaire.

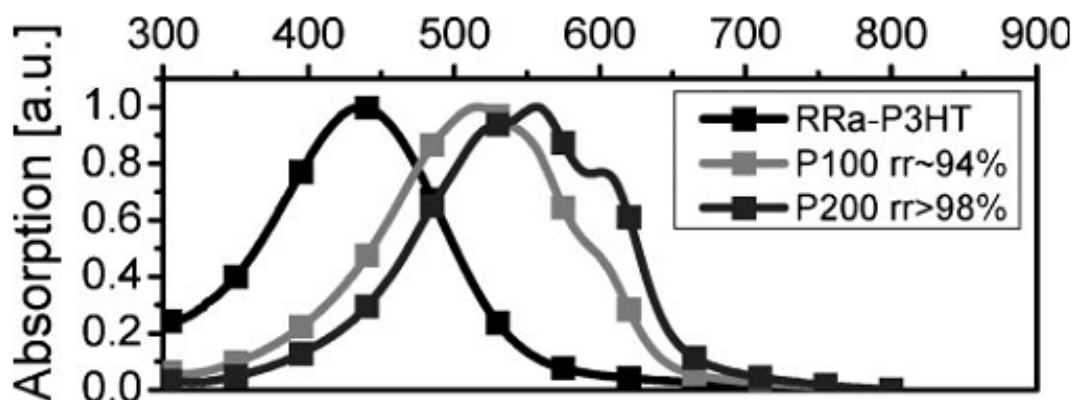


Figure I 14. Influence de la régiorégularité sur le spectre d'absorption du P3HT [115].

c) Pour ce qui est des propriétés de transport, Urien et al ont observé une mobilité des trous deux fois plus grande pour les P3HT de haute régiorégularité par rapport aux P3HT de faible régiorégularité [18]. L'empilement intime « en lamelles » du P3HT de haute régiorégularité permet en effet un meilleur transport des charges. Pour un P3HT peu régiorégulier, du fait d'une distribution aléatoire des triades, l'empilement des lamelles est difficile et donc le transport des charges est nettement moins bon. Dans ce dernier cas, le transport des charges sera plus lent et donc leur piégeage au cours du transport sera favorisé. Urien et al ont donc mis en évidence de meilleures performances pour le P3HT le plus régiorégulier.

d) Cependant, en dépit de tous ces résultats concordants, Mauer et al ont observé des rendements similaires quelle que soit la régiorégularité du P3HT utilisé dans la couche active [115]. En effet, Mauer et al ont montré qu'un P3HT peu régiorégulier présente un courant de

court-circuit plus faible du fait d'une moins bonne organisation. Mais un P3HT peu régiorégulier présente une valeur de la V_{OC} plus grande qu'un P3HT très régiorégulier. En effet, le décalage du spectre d'absorption du P3HT peu régiorégulier vers les courtes longueurs d'onde se traduit par une diminution de la HOMO, donc par une augmentation du gap énergétique et ainsi de la valeur de la V_{OC} . Selon Mauer et al, ces deux phénomènes se compensent ce qui n'entraîne pas de différence notable de la valeur du rendement pour les dispositifs, que le P3HT soit très régiorégulier ou peu régiorégulier.

e) De plus, il a également été montré qu'une couche active à base de P3HT peu régiorégulier est plus stable thermiquement qu'une couche active à base de P3HT très régiorégulier [96, 116]. Woo et al ont montré, qu'après optimisation, le même rendement pouvait être atteint quel que soit le P3HT en ajustant les conditions de recuit [96]. En effet, en fonction de la régiorégularité du P3HT, le comportement thermique ne sera pas le même. Woo et al ont montré que le rendement d'un P3HT très régiorégulier diminue dans le temps au cours du recuit. A l'opposé, en utilisant un P3HT peu régiorégulier, le rendement de la cellule va d'abord augmenter puis se stabiliser. Ce résultat s'explique par une meilleure cristallinité du P3HT de haute régiorégularité, que Woo et al ont observé par DSC [96], ce qui pousse le PC₆₀BM à cristalliser et former ainsi une plus grande ségrégation de phase avec le P3HT. Cette ségrégation va orienter les chaînes du polymère perpendiculairement au substrat. La mobilité des charges en sera alors affectée ; Cependant, Woo et al ont montré que la différence de mobilité des charges entre le P3HT le plus régiorégulier et le moins régiorégulier était négligeable et n'avait pas d'impact sur le rendement [96]. Ainsi, Woo et al ont montré que le rendement optimal d'une cellule à base de P3HT peu régiorégulier est obtenu avec un temps de recuit beaucoup plus long mais reste ensuite stable dans le temps, contrairement à celui d'une cellule à base de P3HT très régiorégulier. En utilisant le dichlorobenzène comme solvant, solvant qui permet notamment pour le P3HT le plus régiorégulier d'avoir des performances déjà optimales avant recuit, Ebadian et al ont également observé ces mêmes résultats [116]. Ils ont confirmé que, pour un P3HT plus régiorégulier, la tendance des chaînes à former un bon π - π^* stacking poussait le PC₆₀BM à l'extérieur, ce dernier formant alors de larges agrégats. Cette ségrégation de phase plus importante augmente la mobilité des trous. Le transport des charges n'est alors plus idéalement balancé et le photocourant diminue. La rapide et importante ségrégation de phase observée pour le P3HT le plus régiorégulier lui confère donc une instabilité thermique plus importante que pour le P3HT le moins régiorégulier. Cependant, il est également important de

noter qu'Ebadian et al ont montré que le rendement optimal d'une cellule à base de P3HT très régiorégulier à l'état initial, c'est-à-dire sans recuit, est légèrement supérieur à celui d'une cellule à base de P3HT moins régiorégulier après optimisation par recuit dans ce dernier cas [116]. Sivula et al en ont alors conclu que le fait d'ajouter un peu de désordre dans la régiorégularité du P3HT allait permettre de diminuer la vitesse de cristallisation du P3HT, ce qui permet d'empêcher une ségrégation de phase trop rapide et confère ainsi une stabilité thermique à l'hétérojonction au cours du recuit [117].

En conclusion, l'effet formel de la régiorégularité sur les performances d'une cellule solaire organique nécessite une analyse fine de tous les paramètres impliqués, à savoir la régiorégularité et les conditions de traitement thermique qui affectent la morphologie et la mobilité des charges.

3.2 Influence du poids moléculaire

Les valeurs de la mobilité dans un P3HT régiorégulier reportées dans la littérature varient de plusieurs ordres de grandeur [47, 118, 119]. Kline et al ont clairement montré une corrélation entre la mobilité d'effet de champ du P3HT et son poids moléculaire : les valeurs de mobilité varient de $1,7 \times 10^{-6}$ à $9,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ quand le poids moléculaire varie de 3,2 à 36,5 kD [120]. Ces variations de poids moléculaire sont aussi accompagnées de modifications significatives de la morphologie du film. Le poids moléculaire semble affecter la manière dont les chaînes s'empilent les unes par rapport aux autres et les valeurs de mobilité. Ces observations expliquent certainement pourquoi les valeurs de mobilité obtenues dans différents laboratoires sont si variées. Ces résultats suggèrent aussi que l'optimisation du poids moléculaire d'un polymère conjugué peut permettre d'améliorer les performances d'un dispositif.

Kline et al ont montré, dans un premier temps, qu'une augmentation du poids moléculaire entraîne une augmentation de la mobilité des charges du fait d'une différence de cristallinité [120]. En effet, ils ont montré qu'un P3HT de bas poids moléculaire forme des domaines beaucoup plus cristallins, c'est-à-dire que les chaînes ont tendance à s'empiler les unes avec les autres en domaines cristallins. Cependant, les chaînes étant courtes, elles ne vont pas bien se connecter les unes aux autres. Pour un P3HT de haut poids moléculaire, les

chaînes sont plus longues mais surtout vont être bien connectées les unes aux autres pour former de bons chemins de percolation favorables à une meilleure mobilité des charges. Pour un P3HT de bas poids moléculaire, des fibres de 8 nm ont été observées par Kline et al [121]. Ces fibres devraient être favorables à la mobilité des charges. Pourtant, ces auteurs ont montré que ces domaines très cristallins étaient trop courts et orientés trop aléatoirement (Figure I 15).

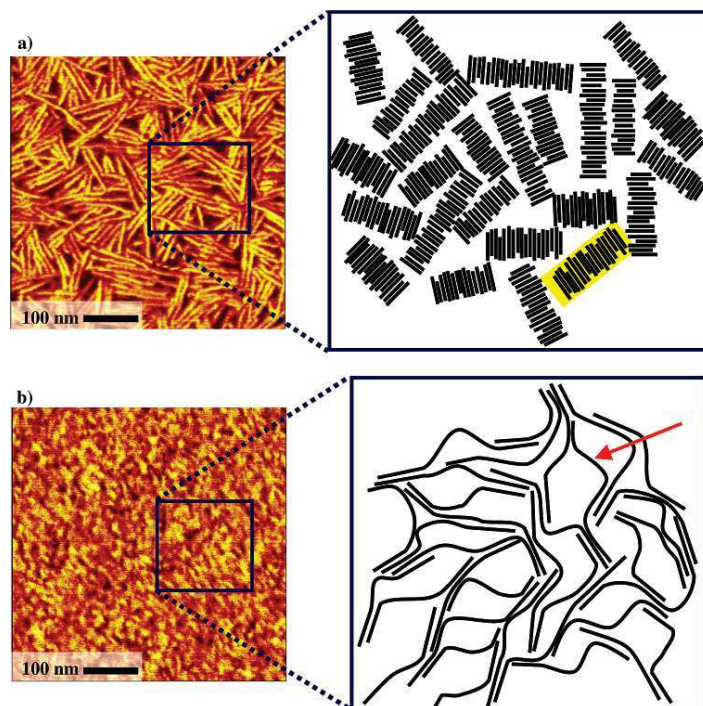


Figure I 15. Modèle pour le transport des charges dans un P3HT de bas poids moléculaire (a) et de haut poids moléculaire (b) [121].

Par conséquent, la connexion entre ces différents domaines cristallins est trop faible et les charges vont alors être piégées dans les régions frontières de la phase amorphe, ce qui provoque une diminution de la mobilité [121, 122]. Plusieurs travaux ont alors montré qu'un P3HT de haut poids moléculaire présente un meilleur transport des charges, et ainsi de meilleures performances du fait d'une modification de la morphologie à travers la formation d'une plus grande ségrégation de phase [123-125].

Jusqu'ici les études réalisées étaient basées sur des P3HT de poids moléculaire ne dépassant pas 40 kD. Des études plus récentes sur des P3HT allant jusqu'à 300 kD ont permis d'obtenir des conclusions complémentaires sur l'impact du poids moléculaire sur les performances des cellules [17, 46, 126]. En parallèle de résultats obtenus dans des

publications précédentes, Ballantyne et al ont suggéré qu'il existerait un poids moléculaire optimal, compris entre 13 kD et 34 kD, pour le transport des charges, et donc pour les performances [46]. En effet, Ballantyne et al ont montré qu'à partir d'une certaine valeur de M_w , la mobilité des charges diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Hiorns et al ainsi que Ma et al ont montré que, pour un P3HT de très haut poids moléculaire, la présence de longues chaînes est favorable à un bon transport des charges [17, 126]. Mais quand les chaînes commencent à être trop longues, les domaines formés sont mal ordonnés, désordre qui augmente au cours du recuit. Hiorns et al ainsi que Ma et al ont montré que le recuit n'est donc pas favorable pour un P3HT de haut poids moléculaire. Le PC₆₀BM diffusant plus facilement et plus rapidement dans un P3HT de bas poids moléculaire, la température optimale de recuit sera plus rapidement atteinte alors que, pour un P3HT de haut poids moléculaire, une température très élevée sera nécessaire pour atteindre les conditions optimales. Ces deux travaux suggèrent alors que la morphologie idéale serait un compromis entre des régions hautement cristallines formées par un P3HT de bas poids moléculaire combinées avec des régions interconnectées formées par la matrice d'un P3HT de haut poids moléculaire.

En conclusion, comme précédemment montré pour la régiorégularité, pour optimiser un dispositif, le poids moléculaire va donc déterminer les conditions de traitement thermique et avoir un impact sur la morphologie de la couche active, la mobilité des charges, etc.

3.3 Influence de la pureté

Pour des applications électroniques, le niveau de pureté chimique requis est extrêmement élevé car la présence d'impuretés, même en très faible quantité, peut avoir un effet considérable sur les propriétés électroniques du matériau. Il a été montré que des traces d'impuretés dans les polymères semi-conducteurs peuvent affecter considérablement les propriétés électroniques [127, 128]. Urien et al ont reporté l'évolution de la mobilité en fonction de la quantité d'impureté [129]. Ils ont alors observé une relation non-linéaire, et mis en évidence une mobilité largement plus importante dans le cas d'un polymère possédant une quantité importante d'impuretés. Un comportement similaire a été décrit par Jiang et al concernant la mobilité dans les polymères qui sont chimiquement dopés [130, 131]. Arkhipov et al ont décrit théoriquement l'effet du dopage sur la mobilité des polymères semi-

conducteurs [132, 133]. Ils ont démontré que le dopage d'un matériau était ambivalent. En effet, d'une part, le dopage augmente la concentration des transporteurs de charges et augmente le niveau de Fermi, ce qui permet une meilleure mobilité. Mais d'autre part, le dopage favorise la création d'un nombre important de pièges, notamment des sites de recombinaison, créant ainsi un désordre énergétique qui est défavorable à la bonne collecte des charges à l'interface avec l'électrode. Il a donc été observé, par Urien et al pour les polymères semi-conducteurs, et par Salzman et al en ce qui concerne les petites molécules, qu'un taux d'impuretés élevé provoque une chute considérable des performances d'une cellule solaire organique [129, 134].

III. Mécanismes de vieillissement des cellules

Comme il a été présenté dans la partie I.2., de nombreux mécanismes de dégradation peuvent affecter les caractéristiques courant-tension d'un dispositif. Comme de nombreuses causes peuvent aboutir à la même tendance de dégradation, il est généralement difficile d'identifier clairement la cause exacte de dégradation en étudiant seulement l'évolution des caractéristiques $I(V)$ en fonction de la durée de vie des dispositifs. C'est pourquoi, les diagnostics sont souvent facilités en étudiant des systèmes modèles de cellules incomplètes, c'est-à-dire en étudiant tout d'abord une seule couche c'est à dire la dégradation des différents composés pris individuellement, puis un système bicouche pour étudier la dégradation aux interfaces. Il est aussi indispensable de coupler différentes techniques de caractérisation.

Les modes de dégradation physique ou chimique de cellules solaires organiques peuvent être divisés en deux principales catégories :

- Les dégradations intrinsèques dues aux changements caractéristiques des interfaces entre les différentes couches du système du fait de modifications internes du matériau considéré.
- Les dégradations extrinsèques causées par les changements de comportement de la cellule induits par des facteurs externes comme l'eau, l'oxygène, des radiations électromagnétiques (UV, visible, IR ...) etc... Il est important de souligner que ce type de dégradation est fortement lié à la qualité et à la stabilité du système d'encapsulation utilisé pour le dispositif.

D'un point de vue cinétique, une chute rapide des propriétés photovoltaïques est généralement observée au cours des toutes premières heures de vieillissement, et ce même lorsque la cellule est encapsulée ou sous atmosphère inerte (Figure I 16). Cette évolution est attribuée à une dégradation de l'interface couche active / cathode, la nature de cette dernière jouant un rôle prépondérant dans ce phénomène [135-137]. Puis, dans un second temps, la dégradation du dispositif est nettement ralentie, voire même supprimée. Des travaux récents publiés par Tipnis et al. ont par exemple montré qu'une fois la chute initiale terminée, les performances pouvaient être maintenues pendant plus de 1000 heures sous simulateur solaire AM1.5G sous ~ 1 Sun (100 mW cm^{-2}) en continu [138].

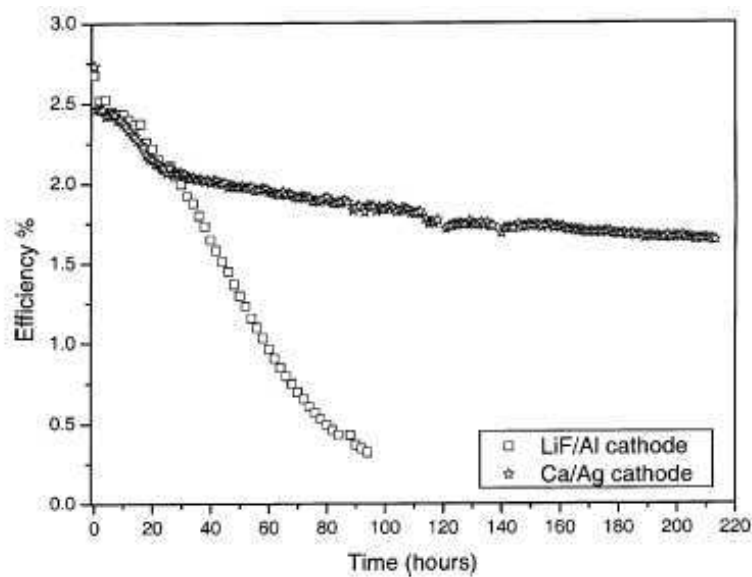


Figure I 16. Evolution du rendement de conversion d'une cellule sous irradiation continue (AM 1.5G, 1000 W m^{-2}) en boîte à gants pour deux types de cathode [137].

Dans cette partie, les mécanismes de dégradation des cellules solaires organiques vont être énumérés couche par couche. Nous verrons dans les deux premiers paragraphes les mécanismes de dégradation liés à la couche active et dans un troisième paragraphe ceux liés aux électrodes.

1 Vieillissement chimique des matériaux de la couche active

1.1 Le Vieillissement photochimique des polymères conjugués

Les polymères conjugués conducteurs présentent typiquement une structure simple-double-simple liaison qui est responsable de la formation d'un système électrons- π hautement délocalisé avec une haute polarisabilité électronique. Par conséquent, l'absorption dans le domaine visible et le transport de charges électronique sont possibles. Le transport de charge intervient grâce aux sauts thermiquement induits des charges d'un fragment à l'autre des chaînes du polymère [139, 140]. La cristallisation du polymère favorise également le transport des charges parce qu'elle diminue le désordre énergétique contribuant ainsi à une nette amélioration des performances d'une cellule solaire organique [141].

Quelle que soit la réaction chimique affectant le degré de conjugaison (par la perturbation de la longueur de conjugaison entraînant une diminution de l'absorbance UV-Visible) et/ou l'ordre des chaînes du polymère (par coupure de chaîne), une dégradation de la cellule sera observée qui contribuera à une diminution du transport de charge. Dans tous les cas, J_{SC} va diminuer ce qui induira une diminution des propriétés photovoltaïques.

La lumière est l'un des principaux facteurs de dégradation des polymères. La dégradation photochimique des polymères conjugués et l'impact de cette dégradation sur les performances des cellules ont fait l'objet de nombreuses études. La décroissance continue de la bande d'absorption du polymère au cours de l'irradiation, qui est expliquée par une diminution de la longueur de conjugaison, entraîne une photo-décoloration du matériau [142]. Un autre mécanisme de dégradation est la photo-oxydation qui entraîne aussi une perte de la longueur de conjugaison et/ou une coupure des chaînes (par exemple une ouverture de cycle) [143]. De plus, généralement, des groupements carbonyles sont formés, groupements qui sont de très efficaces pièges pour les excitons. De ce fait, de nombreux excitons vont être détruits avant même d'atteindre l'interface avec l'accepteur, c'est-à-dire avant leur dissociation. Un autre mécanisme, qui est un piège efficace à excitons, est le photo-dopage qui correspond à la formation d'un complexe à transfert de charge donneur/accepteur. Finalement, le dernier mécanisme de dégradation chimique des polymères est l'attaque radicalaire due à la présence d'impuretés métalliques qui vont contribuer aussi à la coupure ou la réticulation des chaînes.

Manceau et al, sur la base de la diminution de l'absorption UV-visible, ont récemment étudié la relation entre la structure et la photostabilité d'une large gamme de polymères conjugués utilisés pour le photovoltaïque organique [144]. Manceau et al, sur la base de l'évolution de l'absorption UV-visible du polymère conjugué, ont pu identifier quel groupe donneur ou accepteur de la structure polymère était le plus stable. Manceau et al ont aussi montré que, quelle que soit la nature de la structure chimique conjuguée du polymère, avoir une quantité de groupes latéraux alkyle aussi faible que possible est bénéfique pour la stabilité du polymère.

Il est important de souligner également que de nombreux chercheurs ont montré que la vitesse de photodégradation des polymères conjugués, en présence ou non d'oxygène, est considérablement réduite quand le polymère donneur est mélangé avec le dérivé fullerène accepteur [20, 142, 145-148]. Ce comportement est expliqué à la fois par le rôle de pièges à radicaux du fullerène, par sa capacité à désactiver l'état excité singulet du polymère par transfert électronique, et par effet de filtre interne.

1.2 Le vieillissement photochimique du P3HT

Comme de nombreux polymères conjugués, les poly(3-alkylthiophène) possèdent une faible stabilité photochimique, notamment à l'air ambiant, qui a comme conséquence une faible durée de vie des cellules non encapsulées. L'exposition de ces polymères à la lumière UV-visible ou à l'effet de la température entraîne des modifications chimiques de la structure du matériau. Ces changements vont modifier les propriétés macroscopiques du polymère. Pour comprendre les changements de structure chimique, plusieurs outils analytiques existent qui permettent l'analyse et la compréhension du mécanisme de dégradation tels que les spectroscopies UV-visible, infrarouge, de fluorescence ou de photoélectrons X (XPS), la chromatographie d'exclusion stérique ou encore la résonance magnétique nucléaire. La méthode la plus efficace est la spectroscopie infrarouge (IR) qui donne des informations sur les modifications de structure chimique résultant du vieillissement du matériau spécialement dans le cas d'une dégradation oxydative. La formation des produits d'oxydation se traduit généralement par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine des carbonyles entre 1900 et 1500 cm^{-1} [149-151]. Des méthodes de dérivation chimique peuvent être utilisées pour simplifier l'identification des produits d'oxydation observés sur le spectre

IR. Ceci permet l'identification et la quantification des différentes espèces composant le spectre IR du matériau oxydé [152, 153]. Cette approche peut être décrite comme une déconvolution chimique (Figure I 17).

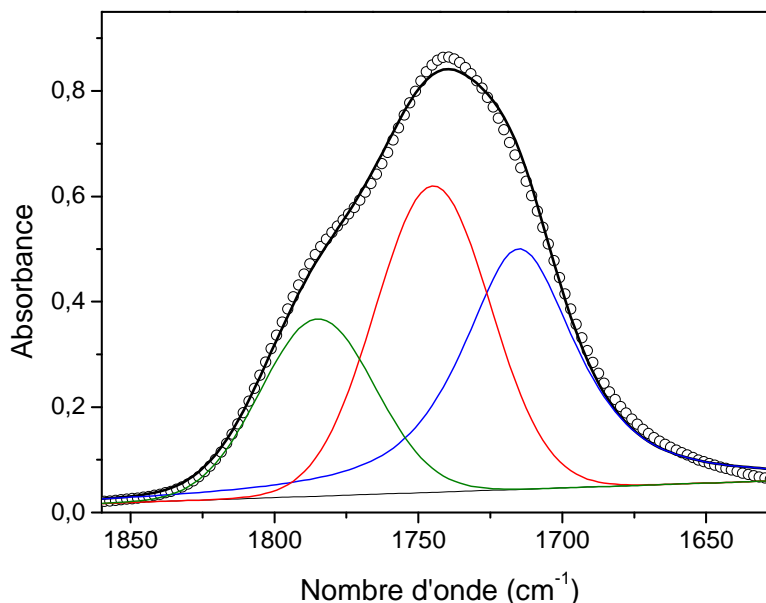


Figure I 17. Exemple de déconvolution du spectre IR du PVA après 5 600 h de photo-oxydation [154].

Finalement, des vieillissements en présence de l'isotope 18 de l'oxygène peuvent être réalisés de manière à différencier les produits d'oxydation issus de la fixation de l'oxygène de l'atmosphère de ceux formés avec un atome d'oxygène initialement présent dans la chaîne macromoléculaire [155]. L'ensemble de ces techniques permet alors d'élucider le mécanisme de dégradation d'un polymère, ce qui a été réalisé au sein de notre laboratoire pour le MDMO-PPV tout d'abord puis pour le P3HT dans le domaine du photovoltaïque organique.

Dans les années 1990, un premier mécanisme de photo- et de thermo-oxydation du P3HT en solution avait été donné impliquant une photosensibilisation par l'oxygène singulet [156]. Une fois formé, l'oxygène singulet induirait une réaction de cyclo-addition de type Diels-Alder du cycle thiophénique du P3HT pour former un hydroperoxyde instable. Ce dernier se décomposerait alors en dérivés sulfoniques ou en cétone ce qui conduirait à une diminution de la longueur de conjugaison. Alternativement, la chaîne alkyle du P3HT pourrait être oxydée par un mécanisme d'oxydation radicalaire, conduisant à la formation de composés hydroxylés et carbonylés. Ce mécanisme pourrait aussi provoquer une réticulation du

système, rendant compte ainsi de la perte de la solubilité dans le toluène d'un film vieilli [157]. En se basant sur les observations faites sur la dégradation du P3HT en solution [156, 158], un mécanisme similaire a été proposé pour expliquer la photodégradation des poly(alkylthiophènes) à l'état solide [159]. Une seconde voie impliquant une oxydation de la chaîne latérale par l'oxygène à l'état fondamental a aussi été proposée. L'oxydation s'effectuerait via des réactions radicalaires en chaîne formant des sous-produits carbonylés et hydroxylés, et mettant en jeu aussi un phénomène de réticulation. Ce schéma de réaction a été proposé sur la base d'une attribution des bandes infrarouge formées sous irradiation et par une étude par chromatographie d'exclusion stérique d'échantillons irradiés. Un mécanisme radicalaire identique a aussi été suggéré lors de la dégradation thermo-oxydative du poly(3-octylthiophène) (P3OT) confortant ainsi l'idée que l'oxygène singulet n'est pas impliqué dans l'oxydation de la chaîne latérale [160]. Manceau et al ont clairement mis en évidence que l'oxygène singulet ne peut pas être considéré comme le principal intermédiaire de réaction dans la photo-dégradation du P3HT [145]. En effet, il a été montré que, même dans le cas où l'oxygène singulet est généré par voie chimique en large excès, aucune modification du spectre IR du P3HT n'est observée. De ce fait, le mécanisme de photodégradation du P3HT à l'état solide devait donc être reconsidéré.

Manceau et al [19] ont alors proposé un mécanisme complet de dégradation radicalaire du P3HT. Les résultats expérimentaux ont montré que la photo- et la thermo-oxydation provoquent la dégradation des groupements caractéristiques du P3HT. Les principaux produits issus de cette dégradation ont été identifiés, et ont été classés en deux grandes familles : les dérivés carbonylés et les dérivés soufrés oxydés. Sur la base de ces identifications, un mécanisme d'oxydation a été proposé pour rendre compte des principales évolutions de la structure chimique du P3HT sous l'effet de la lumière ou de la température. Ce mécanisme met en jeu une oxydation radicalaire de la chaîne alkyle latérale dans un premier temps, suivie d'une oxydation du cycle thiophénique dans un second temps.

D'une part, les données obtenues par spectroscopie IR par Manceau et al ont montré que le vieillissement du P3HT se manifeste notamment par la dégradation des chaînes alkyles [19]. Il est bien établi que la présence d'une insaturation en α d'un groupement méthylène ($-\text{CH}_2-$) réduit significativement l'énergie des liaisons C-H de ce groupement [161]. La liaison C-H étant plus faible, l'arrachement d'un atome d'hydrogène s'en trouve facilité, et le méthylène en question est donc un site d'attaque privilégié pour une oxydation radicalaire. Ce

comportement est d'ailleurs très clairement illustré par le mécanisme de dégradation du polybutadiène qui est amorcé par l'arrachement d'un hydrogène situé sur le carbone en α de la double liaison C=C [162, 163].

Dans le cas du P3HT, les atomes d'hydrogène portés par le carbone lié au cycle thiophénique sont donc les plus labiles. L'arrachement d'un de ces hydrogènes conduit à la formation d'un macro-radical alkyle qui, après fixation d'oxygène moléculaire, génère un macro-radical peroxyde (Figure I 18). Par arrachement d'un nouvel atome d'hydrogène, on observe ensuite la formation d'un hydroperoxyde (Figure I 18).

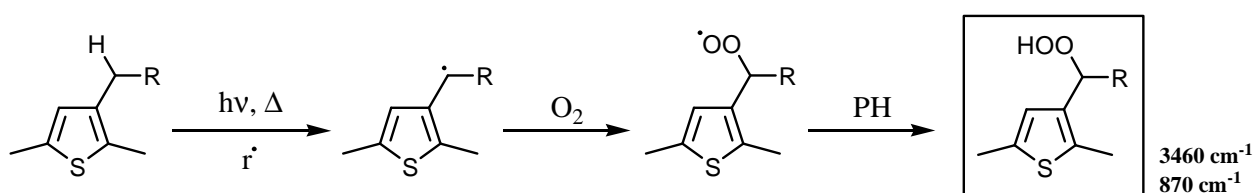


Figure I 18. Mécanisme réactionnel de formation des hydroperoxydes sur la chaîne hexyle du P3HT [16].

La décomposition photochimique ou thermique de cet hydroperoxyde aboutit à la création d'un macro-radical alcoxyde et d'un radical hydroxyle (Figure I 19). Le radical alcoxyde ainsi formé peut alors réagir selon trois voies principales :

- l'arrachement d'un atome d'hydrogène, qui conduit à la formation d'alcools liés par liaisons hydrogène intermoléculaires ;
- la réaction en cage avec le radical hydroxyle, qui conduit à la formation d'une cétone insaturée. Cette cétone étant photochimiquement instable, elle évolue ensuite en acide carboxylique via une réaction de Norrish type I ;
- la coupure en β , qui conduit à la formation d'un aldéhyde insaturé. La bande IR caractéristique de ce groupement n'a pas été observée ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) car cette espèce est instable et est très rapidement convertie en acide carboxylique.

On note que les deux dernières voies génèrent aussi des radicaux alkyles, qui sont ensuite oxydés en acides carboxyliques saturés. Ces acides sont ensuite susceptibles de se condenser, formant ainsi des groupements anhydrides.

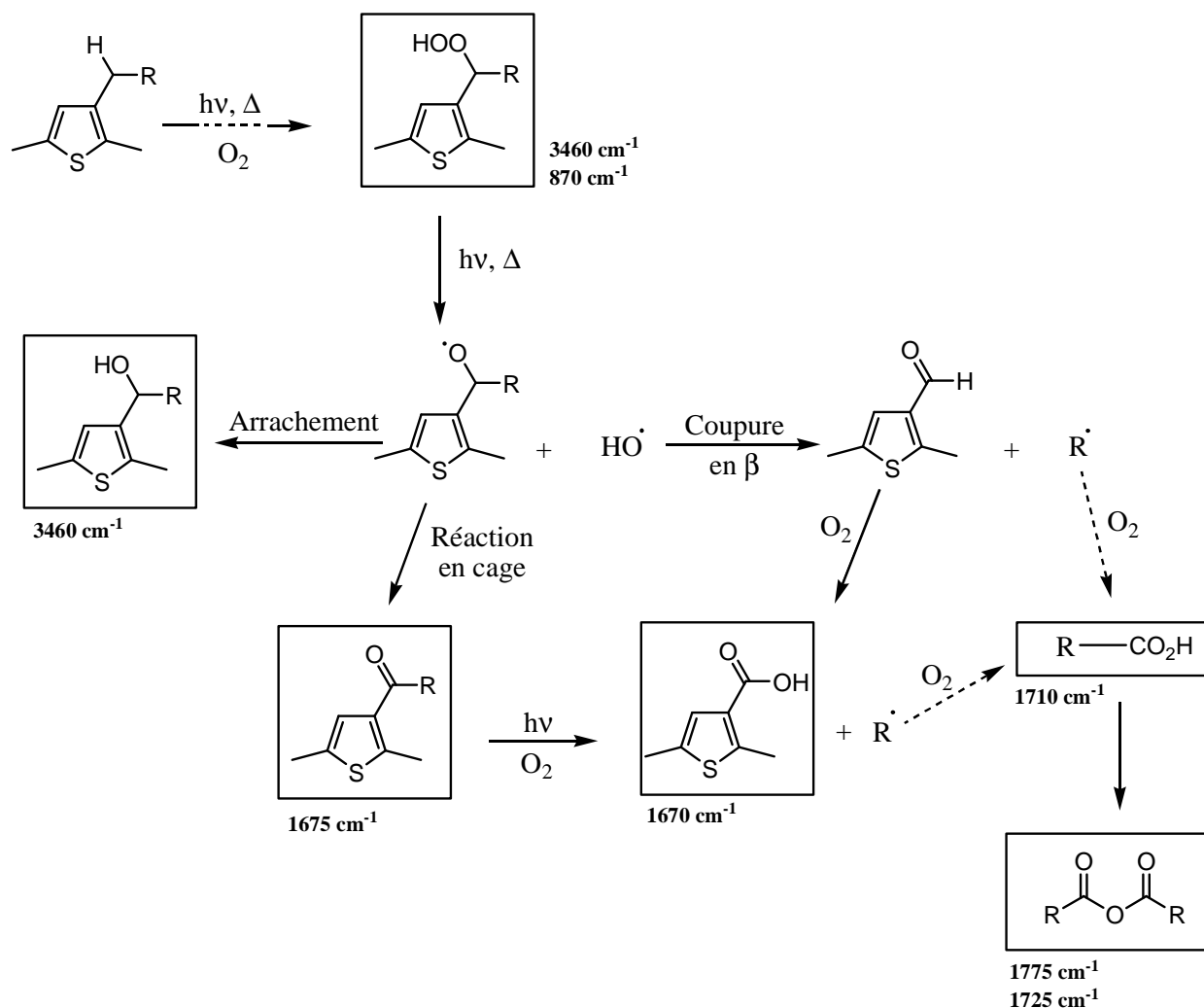


Figure I 19. Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique de la chaîne hexyle du P3HT [19].

Parallèlement à l'oxydation de la chaîne latérale, une dégradation des cycles thiophéniques a également été observée. Celle-ci conduit à la formation d'esters sulfiniques, identifiés comme les produits de dégradation ultimes de la photo- et de la thermo-oxydation du P3HT. Bien évidemment, l'oxydation de l'atome de soufre des noyaux aromatiques en esters sulfiniques n'a pas lieu en une seule et unique étape. A l'aide de la XPS, les espèces intermédiaires formées ont pu être caractérisées [164]. Il a alors été mis en évidence que l'oxydation se déroule en trois étapes : formation de sulfoxydes, puis de sulfones et enfin d'esters sulfiniques (Figure I 20).

Il a été mis en évidence que l'oxydation des cycles thiophéniques est amorcée par l'oxydation de la chaîne latérale. L'arrachement d'un atome d'hydrogène en α du noyau aromatique est donc l'étape clé du processus de dégradation du P3HT en présence d'oxygène.

En effet, le départ de cet atome d'hydrogène va engendrer en quelques étapes la production de radicaux hydroxyles, lesquels vont ensuite oxyder les atomes de soufre du P3HT. Cette oxydation va conduire à une dégradation des cycles thiophéniques, synonyme de diminution de la conjugaison du P3HT. Enfin, la déconjugaison du polymère explique la perte d'absorbance dans le visible et donc la décoloration de l'échantillon constatée à l'échelle macroscopique.

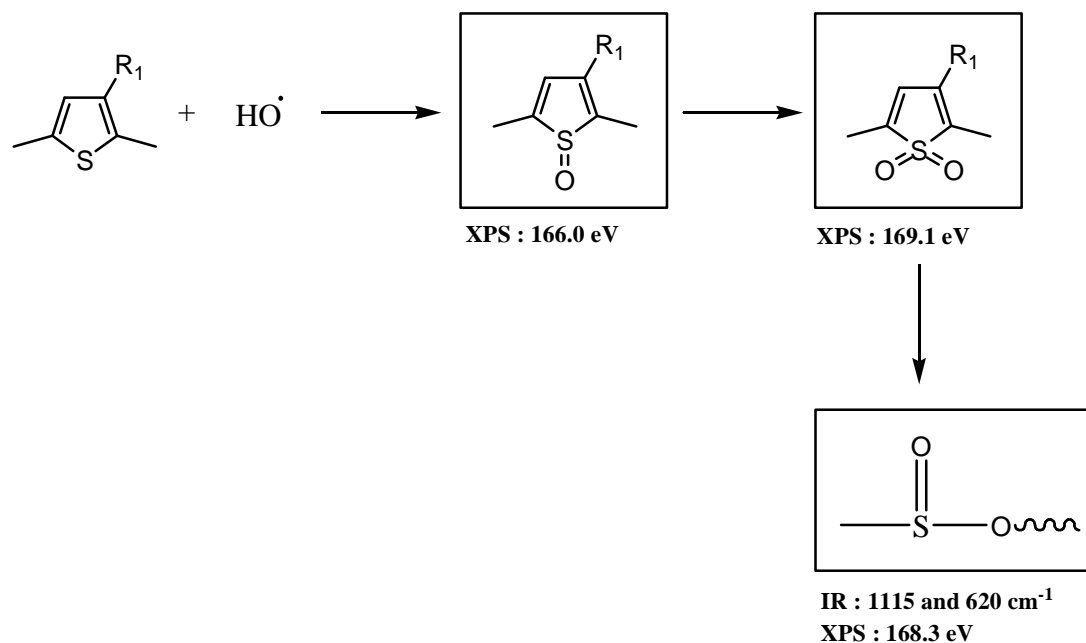


Figure I 20. Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique du cycle thiophénique du P3HT [19].

Il apparaît que la présence d'oxygène est l'une des principales causes de la dégradation des cellules photovoltaïques à base de polymère. Pour assurer une durée de vie suffisante de ces dispositifs, il est donc indispensable de les encapsuler afin de les protéger de l'atmosphère ambiante. Manceau et al ont donc également étudié le comportement photochimique du P3HT en absence d'oxygène [20]. Il a été montré que si le P3HT se dégrade sous l'effet de la lumière même en absence d'oxygène, la vitesse de dégradation est toutefois considérablement réduite par rapport à une irradiation à l'air ambiant. L'absorbance ne montrant aucune évolution au cours de la thermolyse, ils en ont conclu que la perte d'absorbance observée en photolyse provient de phénomènes photochimiques. Aucune nouvelles bandes IR n'étant détectées au cours de la photolyse, Manceau et al ont suggéré que la disparition des doubles liaisons du cycle provient de leur saturation par des groupements alkyles (Figure I 21).

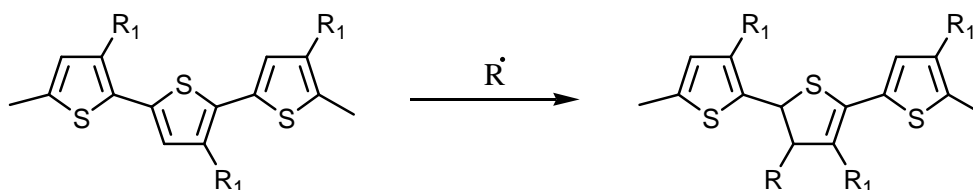


Figure I 21. Exemple de réaction de saturation des doubles liaisons pouvant conduire à une perte d'absorbance du P3HT.

De leur côté, Hintz et al ont mené une étude systématique de l'influence des facteurs environnementaux tels que l'oxygène, la lumière ou l'humidité sur la photodégradation du P3HT [165]. Ils ont montré que l'exposition limitée et à très court terme du polymère sous l'impact d'un seul de ces facteurs de dégradation ne cause qu'un faible dommage irréversible. Par contre, comme la présence d'eau et d'oxygène a un impact majeur sur la photodégradation, l'exposition du P3HT sous l'impact à la fois du rayonnement UV et de l'oxygène a été étudiée et provoque comme on pouvait l'imaginer, des dommages sévères sur la structure du polymère et ainsi à d'importantes détérioration de ses propriétés.

1.3 Le vieillissement photochimique du PC₆₀BM

Plusieurs processus de dégradation du fullerène ont été mis en évidence, mais aucun mécanisme général n'est dégagé. Tout d'abord, la propriété du C₆₀ de piéger les radicaux libres par addition sur ses doubles liaisons conduit à la formation de site radicalaire sur le C₆₀ pouvant permettre l'amorçage de sa propre dégradation [166, 167]. Concernant les premières phases de la dégradation, des composés de type C₆₀O ont été détectés. Après analyse, ceux-ci ont été identifiés comme étant des époxydes de fullerène [168, 169]. Néanmoins, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer la formation de l'époxyde et donc l'inclusion d'un atome d'oxygène dans la molécule de fullerène. D'autres chercheurs ayant travaillé sur la dégradation du C₆₀ ont mis en évidence la formation de produits carbonylés au cours du vieillissement du matériau [170]. Dans le cas du vieillissement photo-oxydatif, l'intervention de l'oxygène singulet a été avancée sans avoir été pour autant prouvée. L'oxygène singulet, par addition sur une double liaison et formation d'un endoperoxide, conduirait à l'ouverture du fullerène et à la formation de deux groupes carbonylés terminaux [171].

Le PC₆₀BM est une molécule de fullerène sur laquelle a été greffé un groupe fonctionnel, dont la structure est présentée sur la Figure I 22. Le point majeur de l'étude de la dégradation du PC₆₀BM était de savoir si la présence de ce groupe fonctionnel perturbait la dégradation du C₆₀ tant en terme de mécanisme que de cinétique.

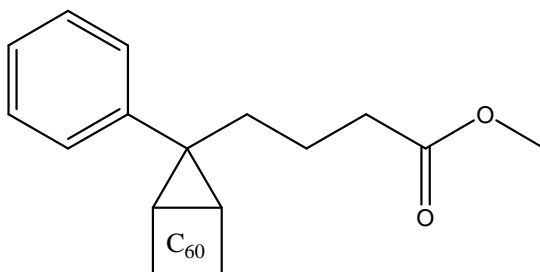


Figure I 22. Groupe fonctionnel du PC₆₀BM.

Après avoir étudié la dégradation du fullerène [15], Chambon et al ont mis en évidence la formation de certains produits d'oxydation caractéristiques du vieillissement du PC₆₀BM [172]. Ces composés ont été identifiés par les traitements de dérivation comme étant de type anhydride (1782 cm⁻¹), esters (1738 cm⁻¹) et acides carboxyliques saturés (1710 cm⁻¹).

De plus, Chambon et al ont montré que la photo-oxydation du PC₆₀BM conduit à la formation de produits de même structure que ceux issus du C₆₀. Il a aussi été mis en évidence que la concentration de produits d'oxydation formés dans le PC₆₀BM est plus importante que celle observée dans le C₆₀. Or le fullerène possède des propriétés de « piège à radicaux » [166, 167, 173], Chambon et al ont conclut que les radicaux mis en jeu par l'oxydation du groupe fonctionnel vont être piégés par l'unité C₆₀ et amorcer de cette façon sa dégradation [172]. Néanmoins, les résultats sur la dégradation du PC₆₀BM sont peu nombreux et le mécanisme de dégradation du PC₆₀BM ne peut être actuellement considéré comme définitivement établi.

2 Vieillissement physique des matériaux de la couche active

Dans les cellules solaires de type hétérojonction en volume, la morphologie de la couche active est un paramètre clé qui permet d'améliorer les performances de la cellule solaire organique [27]. Comme nous l'avons montré dans la partie II.1, la génération du photocourant requiert un mélange uniforme entre le donneur et l'accepteur avec des domaines

d'une taille au maximum deux fois supérieure à la longueur de diffusion de l'exciton. Le transport de charge requiert des chemins continus du donneur et de l'accepteur vers chacune des électrodes. La morphologie du mélange de la couche active ainsi que la séparation de phase donneur/accepteur intervenant lors de la formation du film sont largement influencées par la manière dont la couche active est déposée : le choix du solvant dans lequel chaque composé est dissout, la technique de dépôt (spin-coating ou impression jet d'encre ...), la température du substrat et de la solution durant le dépôt, les conditions atmosphériques, l'épaisseur du dépôt, les concentrations et le ratio des composés aussi bien que le poids moléculaire et la régiorégularité du polymère [18, 84, 90, 95, 111, 174-176].

Lors de la préparation d'une cellule solaire organique, après le dépôt de la couche active, la morphologie de la couche active n'est pas encore optimisée. C'est pourquoi comme nous l'avons précédemment indiqué, un traitement thermique est souvent appliqué à la cellule après dépôt de la couche active ou après dépôt de la dernière électrode de manière à optimiser la morphologie de la couche active en terme de taille de domaines (de l'ordre de 20 nm), de distribution donneur/accepteur, de chemins de percolation et en terme de cristallisation quand celle-ci favorise le transport des charges photogénérées [26, 45, 94, 177]. Cette étape consiste à chauffer la cellule pendant un temps fixé de manière à forcer la séparation de phase dans la couche active jusqu'à atteindre une morphologie optimale. Dans tous les cas, une fois la morphologie optimale obtenue, il est nécessaire que le système reste figé puisque toute réorganisation supplémentaire serait susceptible d'entraîner une détérioration de l'efficacité du système. En effet, la diffusion de molécules de bas poids moléculaire comme les fullerènes peut provoquer une ségrégation de phase accélérée et la formation de larges agrégats cristallins menant à une réduction de l'interface donneur/accepteur et à une perturbation des chemins de percolation [27, 83, 94, 178-180].

Par exemple, des domaines de petite taille de PC₆₀BM ont pu être observés et maîtrisés sous l'effet du traitement thermique pour des cellules solaires à base de MDMO-PPV et de P3HT [180, 181]. Dans le cas spécifique du mélange P3HT/PC₆₀BM, la morphologie du film est le résultat d'un double comportement de cristallisation dans lequel la formation de cristaux d'un composant est gênée par le deuxième composé, rendant ainsi ce mélange plus stable en théorie que le mélange amorphe MDMO-PPV/PC₆₀BM. L'étape de traitement thermique peut aussi dans certains cas être évitée en utilisant des additifs [182-

186], ou en déposant la couche active et en la faisant sécher en atmosphère saturée en solvant, technique appelée « solvant annealing » [184, 187].

Au sein du Laboratoire de Photochimie, Manceau et al. ont mis en évidence l'évolution morphologique résultant de l'irradiation en absence d'oxygène de couches actives P3HT/PC₆₀BM par microfluorescence, microscopie optique et électronique [188]. La formation et le développement d'agrégats après 4500 heures et 6000 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 (enceinte de vieillissement artificiel accéléré) en absence d'oxygène, observés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur la Figure I 23, témoigne de la formation de larges domaines de PC₆₀BM. Les clichés MEB montrent également qu'il devient presque impossible de distinguer la limite entre la couche de PEDOT:PSS et celle du mélange actif au-delà de 4500 heures d'irradiation.

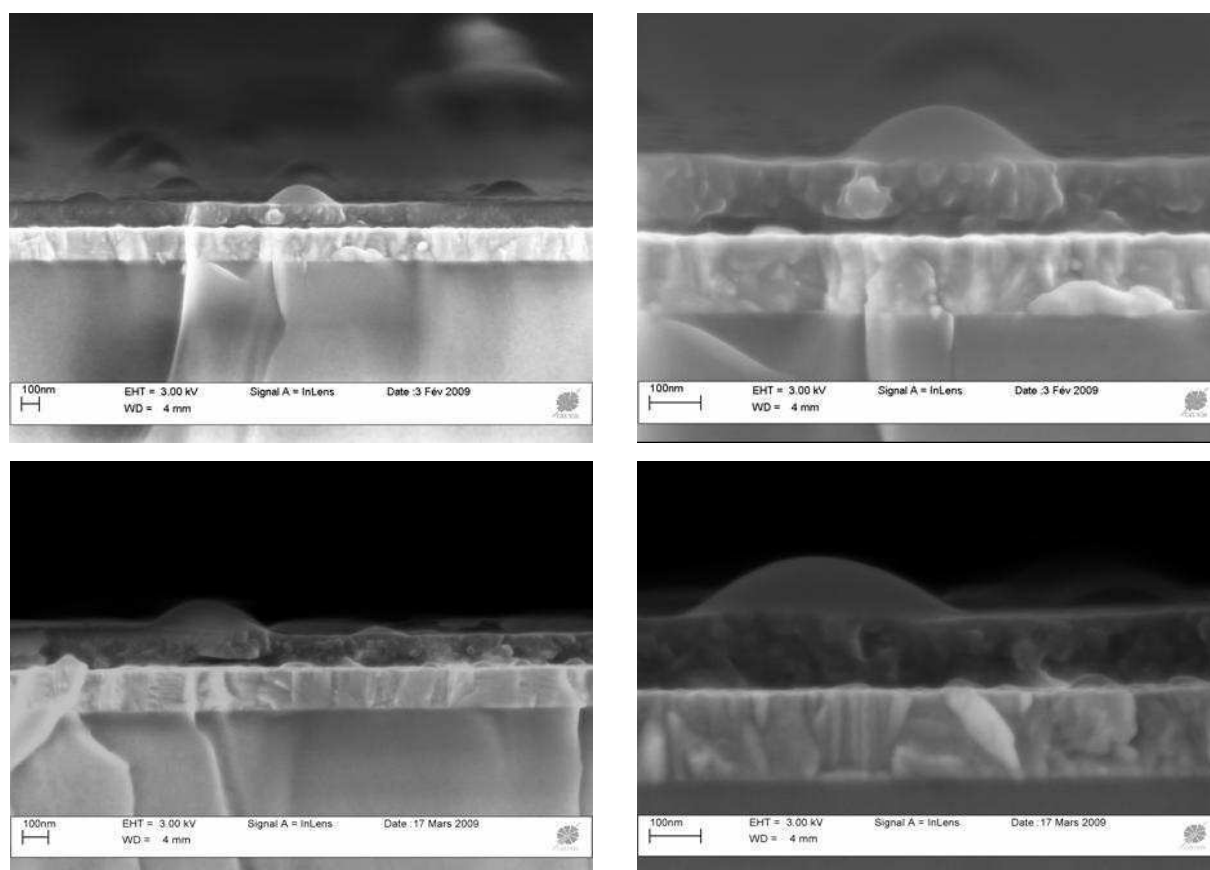


Figure I 23. Clichés MEB de la tranche d'un échantillon après (a) 4500 h et (b) 6000 h de photolyse (Gauche : x 35K ; Droite : x 100K) [188].

Ces modifications indiquent donc que la morphologie de la couche active est très affectée par un vieillissement prolongé. Manceau et al ont confirmé ces résultats avec des

clichés obtenus par microscopie optique en lumière blanche au cours du vieillissement (Figure I 24) [188].

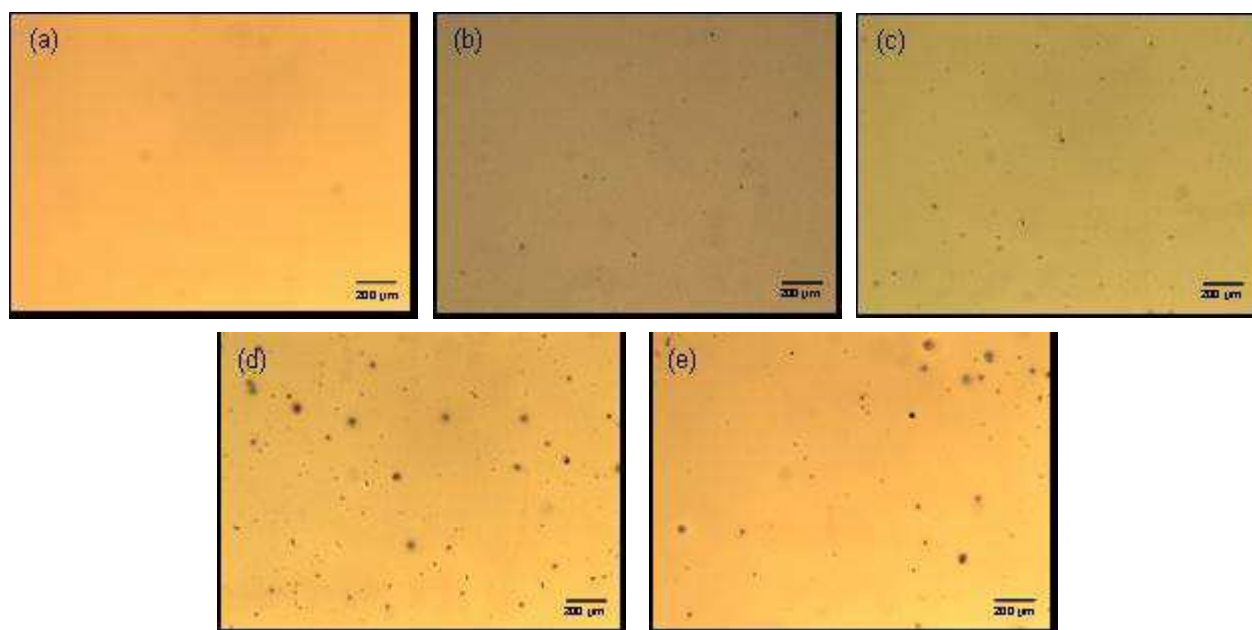


Figure I 24. Clichés de microscopie optique en lumière blanche après différentes durées de photolyse (irradiation en absence d'oxygène en enceinte SEPAP 12/24) : (a) 0 h ; (b) 1000 h ; (c) 3000 h ; (d) 4500 h ; (e) 6000 h [188].

Dès 1000 heures d'irradiation, des particules sombres de quelques microns apparaissent sur les clichés. Celles-ci deviennent ensuite de plus en plus nombreuses, si bien que la surface des échantillons apparaît extrêmement dégradée après plusieurs milliers d'heures de vieillissement. Manceau et al ont montré qu'il s'agit d'agrégats de PC₆₀BM formés par migration du fullerène au sein de la matrice polymère sous l'effet de la température (60°C) [188].

Il est important de souligner que, comme pour l'étude de la dégradation chimique des matériaux de la couche active, de nombreux travaux consacrés à l'étude de la séparation de phase n'ont pas été développés sur des cellules solaires organiques complètes mais sur la couche active irradiée séparément, en particulier lorsque des techniques de caractérisation telle que la microscopie à transmission électronique est utilisée [184]. Ceci peut donc souvent mener à une description non rigoureusement exacte de la morphologie de la couche active puisque la présence d'une électrode à la surface de la couche active est susceptible de limiter la mobilité des constituants de la couche active par effet de confinement ou du fait

d'interactions spécifiques entre l'électrode et la couche active [142]; des différences en terme de rugosité peuvent aussi intervenir [85] .

3 Dégradation des électrodes et interfaces

Les deux électrodes d'une cellule solaire organique sont une couche de métal conducteur (comme Al, Ag ou Au) à l'arrière et un oxyde de métal conducteur transparent à l'avant à travers lequel passe la lumière. Les performances des cellules solaires organiques sont particulièrement dépendantes de la qualité des contacts électriques. Les électrodes doivent être capables d'extraire de la couche active les porteurs de charges photogénérées, d'où l'importance d'utiliser des électrodes hautement conductrices et de minimiser la résistance de contact au niveau de l'interface électrode/couche active, ces deux facteurs contribuant à la réduction de la résistance série des cellules solaires organiques. Cette réduction est importante pour l'amélioration des dispositifs, spécialement pour les dispositifs à grande échelle et/ou ceux exposés à une grande intensité lumineuse [189].

En fonction des matériaux considérés, de nombreux mécanismes de dégradation peuvent intervenir. Ces dégradations peuvent être localisées soit au sein du matériau d'électrode, soit au niveau de l'interface entre la couche active et l'électrode. Dans ce dernier cas, les mécanismes de dégradation mènent généralement à une diminution de la qualité de l'interface couche active/électrode, ce qui a comme conséquence une moins bonne extraction des charges.

Dans ce paragraphe, les mécanismes de dégradation de chaque type d'électrodes (métal ou métal-oxyde) seront présentés.

3.1 Dégradation à la cathode

Les métaux sont largement utilisés comme électrodes pour les cellules photovoltaïques organiques du fait de la possibilité de les déposer en films électriquement conducteurs d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm. La diminution de conductivité de films fins peut être due à des diffusions de surface, des joints de grain, des diffusions d'impuretés ou à des défauts morphologiques [190, 191].

Les métaux typiquement utilisés pour leur faible travail de sortie (dans le cas d'une cellule standard, l'électrode métallique sert d'électrode collectrice d'électrons) sont le calcium et/ou l'aluminium [192]. La dégradation de ces électrodes négatives est principalement due à l'oxydation du métal : le calcium est à cet égard plus réactif envers l'oxygène que l'aluminium [135, 192]. Il a été montré que l'oxygène et l'eau peuvent diffuser à travers les trous et défauts du métal pour entraîner des modifications au niveau de l'interface interne de l'électrode ou une réaction chimique avec l'oxygène et l'eau peut avoir lieu [193, 194]. L'oxydation du métal conduit à la formation de vides ou d'espaces isolants non favorables à un bon transfert de charge, phénomènes qui sont couplés à des destructions mécaniques, ou même à une délamination dans le cas de temps d'exposition longs (de l'ordre du mois) ; des tensions mécaniques peuvent aussi se produire [135, 136, 192, 195-197].

Alternativement, la formation de domaines isolants peut également être provoquée par d'autres réactions chimiques entre la couche active et l'électrode métallique. Par exemple, Krebs et al ont montré que des espèces radicalaires formées dans la couche active pouvaient réagir avec l'électrode en aluminium, entraînant ainsi une diminution de la qualité de l'interface couche active/électrode [198]. Dans le cas de l'oxydation comme de la réaction chimique, la dégradation mène à une réduction de la surface de contact entre le métal et la couche active ce qui est mis en évidence par une augmentation de la résistance série et donc une diminution du facteur de forme.

Le changement du travail de sortie du métal utilisé peut altérer la capacité de l'électrode à remplir son rôle d'extraction des charges. Par exemple, l'augmentation du travail de sortie d'une électrode à base d'argent, due à la formation d'oxyde d'argent, provoque une diminution de la capacité de l'électrode à extraire les électrons du fait d'un décalage du niveau d'énergie de l'électrode avec la HOMO du matériau qui transporte les électrons [192, 199]. Néanmoins, cet effet n'est pas nécessairement préjudiciable pour les performances d'une cellule : dans le cas où une électrode d'argent est utilisée comme électrode supérieure dans une cellule à structure inverse donc comme collectrice de trous, la formation d'oxyde d'argent est alors avantageuse.

Pour choisir une électrode métallique à haut travail de sortie, l'argent est souvent privilégié du fait de sa grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation et du fait d'une facilité de mise

en œuvre par impression ou par spray, techniques compatibles avec un processus de production en roll-to-roll [200, 201].

3.2 Dégradation à l'anode

Le second type d'électrodes largement utilisées sont les électrodes à base d'oxydes métalliques. Les oxydes conducteurs transparents sont typiquement des semi-conducteurs particulièrement intéressants. Ils possèdent un gap énergétique supérieur à 3 eV et sont transparents aux longueurs d'onde supérieures à 400 nm [202]. Ces propriétés rendent leur utilisation très appropriée comme électrode transparente dans les dispositifs photovoltaïques organiques. Les plus utilisés sont l'oxyde d'indium et d'étain (ITO – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$) et l'oxyde d'étain dopé fluor (FTO, $\text{SnO}_2 : \text{F}$). Malheureusement, la surface des films à base d'oxyde conducteur transparent est polaire et hydrophile, ce qui n'est pas favorable à une bonne mouillabilité et donc à une bonne adhésion de la couche active organique apolaire lorsque celle-ci est directement déposée sur l'oxyde conducteur transparent [203]. Par conséquent, la faible adhésion entre les deux couches favorise la délamination et une résistance série élevée.

Une solution pour améliorer l'adhésion entre ces deux couches, et donc la stabilité de l'interface couche active/anode, est de modifier la surface de l'oxyde conducteur transparent soit par un traitement plasma soit par l'accrochage covalent de groupements polaires à la surface [204], ou encore en utilisant une couche tampon. Les couches tampons les plus communément utilisées entre l'anode et la couche active d'une cellule photovoltaïque organique sont le PEDOT-PSS (polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrène sulfonate) [205, 206], ou des oxydes de métaux de transition comme V_2O_5 ou MoO_3 [207]. En plus d'améliorer le rendement en réduisant les pertes de courant et en améliorant le contact entre l'anode et la couche active, les couches tampons permettent d'empêcher des réactions chimiques ou des formations de dipôles non désirés au niveau de l'interface. Ceci contribue à améliorer la durée de vie des dispositifs si :

- aucune réaction négative sur la qualité de transport de l'électrode intervient entre l'anode ou la couche active et la couche tampon ;

- dans le cas où ce type de réaction existerait, leurs cinétiques sont plus lentes que la réaction entre la couche active et l'anode qui est empêchée par la présence de la couche tampon.

La couche tampon la plus répandue et étudiée est le couple PEDOT-PSS et ITO. Du fait de son excellente stabilité thermique, sa transparence, sa conductivité et sa facilité de mise en œuvre, le PEDOT-PSS est largement utilisé comme couche tampon entre l'ITO et la couche active de cellules photovoltaïques organiques. Il a été montré que l'utilisation du PEDOT-PSS a un effet bénéfique sur les performances d'une cellule solaire organique. Premièrement, du fait de son plus haut travail de sortie par rapport à l'ITO, son insertion entre l'ITO et la couche active permet d'avoir une meilleure valeur de la V_{OC} et donc un meilleur rendement comparé aux dispositifs sans PEDOT-PSS [198, 208, 209]. De plus, la possibilité de facilement moduler le travail de sortie de ce matériau en ajoutant par exemple NaOH ou CsOH [210], des agents oxydants ou réducteurs [211], ou encore en appliquant un traitement électrochimique à la dispersion [212], rend le PEDOT-PSS d'autant plus attractif. Deuxièmement, utiliser une couche tampon à base de PEDOT peut être une stratégie pour améliorer la mouillabilité entre l'oxyde métallique et la couche active non polaire de manière à diminuer le risque de délamination et la résistance série [203]. Troisièmement, du fait qu'il recouvre toute la surface rugueuse de l'ITO, le PEDOT-PSS a aussi pour rôle de lisser la surface de l'ITO [213]. Il a effectivement été montré qu'une interface inégale entre l'électrode et la couche active n'est pas favorable tant pour l'efficacité que pour la stabilité d'un dispositif photovoltaïque organique. Les cellules ayant une interface électrode/couche active rugueuse présentent une faible résistance parallèle, qui induit d'importants courants de fuite donc des valeurs faibles de la V_{OC} et du facteur de forme [214]. Le PEDOT-PSS peut aussi empêcher l'oxydation des composants de la couche active en faisant obstacle à la diffusion de l'oxygène de l'ITO à la couche active [215].

Cependant, il a été reporté que le PEDOT-PSS était à l'origine de la dégradation des cellules photovoltaïques organiques, principalement du fait de sa nature hygroscopique [216]. Premièrement, l'absorption d'eau par le PEDOT-PSS peut mener à la formation d'espaces isolants distribués de manière inhomogène à l'interface PEDOT-PSS/couche active, qui résultent probablement de la réaction des espèces acides PSS avec l'eau. Ceci provoque une diminution de la zone couche active/électrode et donc une diminution proportionnelle du photo-courant et du facteur de forme [217]. Deuxièmement, il a été montré par TOF-SIMS et

par RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) que l'interface ITO/PEDOT-PSS n'est pas stable. La caractéristique acide du PSS provoque une attaque de l'ITO et la libération d'ions indium qui vont diffuser à travers le PEDOT-PSS et la couche active [215, 218]. Manceau et al ont mis récemment en évidence la diffusion et l'agglomération de chaînes PSS dans la couche active par imagerie MET (Figure I 25) [188].

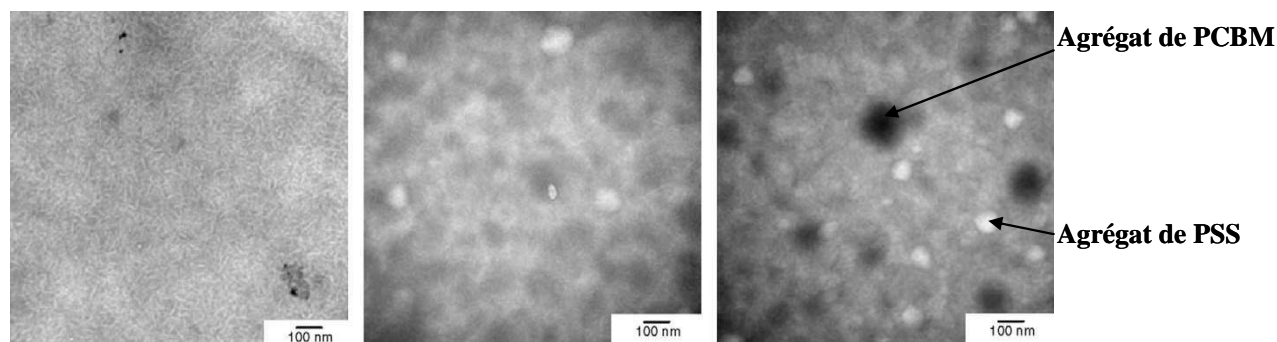


Figure I 25. Images MET d'un film de P3HT/PC₆₀BM avant irradiation (à gauche) après 3000h (au milieu) et après 6000h (à droite) de photolyse (irradiation en absence d'oxygène [188].

Dans tous les cas, la dégradation de l'interface entre l'ITO et le PEDOT-PSS, c'est-à-dire la dégradation de l'anode va sensiblement affecter les performances de la cellule dans le temps. Bien que la migration d'éléments venant de la dégradation de l'ITO ait été mise en évidence, la question reste toujours de savoir si ces espèces « migrantes » peuvent réagir ou non avec des composés constitutifs des autres couches de l'empilement et affecter négativement les propriétés photovoltaïques de la cellule [215, 218, 219].

De plus, l'ITO est un matériau cassant qui est susceptible de craquer sous la courbure du substrat flexible sur lequel il est déposé. La formation de craquelures et leur propagation dans la couche d'ITO va être un obstacle au transport des charges [220]. Les faibles propriétés mécaniques combinées avec le coût élevé d'achat et de dépôt de l'ITO et la faible stabilité de l'interface ITO/PEDOT-PSS ont encouragé les chercheurs à proposer différentes stratégies :

- le préconditionnement de la surface de l'ITO avant le dépôt de la couche active : passivation par traitement plasma [221], traitement thermique à haute température pour empêcher la contamination par l'oxygène [222], adsorption chimique de petites molécules à la surface de l'ITO [204] ... ;
- l'utilisation de PEDOT-PSS de qualité neutre [223] ;

- le remplacement complet de l'électrode d'ITO par d'autres matériaux transparents comme des polymères conjugués hautement conducteurs tel que la poly(aniline) (PANI) [224, 225] ou un PEDOT-PSS avec une plus grande conductivité (qui peut être obtenu par exemple par l'addition d'un solvant de point d'ébullition élevé comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) [226]). Ce PEDOT modifié peut être utilisé comme électrode (inférieure ou supérieure) en combinaison avec une grille en métal conductrice de courant (Au ou Ag) pour améliorer la conductivité et la collecte des charges. Cette combinaison est très avantageuse pour la mise en œuvre de cellules à grande échelle sans perte de performances. La Figure I 26 montre un exemple de ce type de cellules [227-229].

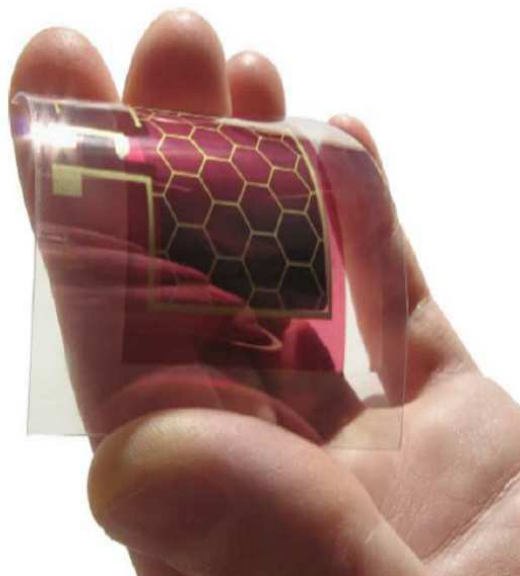


Figure I 26. Image d'un dispositif flexible à base d'ITO constitué de l'empilement : substrat plastique/film barrière/grille de courant argent imprimé/ PEDOT:PSS/couche active/LiF/Al/film barrière [230].

Une autre alternative peut être de substituer l'ITO par une couche de métal semi-transparent [231]. Beaucoup d'efforts ont été dédiés au développement d'électrodes transparentes basées sur des particules électriquement conductrices telles que les nanotubes de carbone [220, 232] et les graphènes [233] utilisés aussi bien en films fins qu'en mélange dans une matrice polymère. Chakaroun et al ont également démontré l'intérêt de l'utilisation d'une anode tri-couche ITO/métal/ITO qui permet de pouvoir mettre en œuvre les dispositifs à des températures compatibles avec un dépôt sur substrat plastique flexible [234].

CONCLUSION

A l'issue de cette étude bibliographique, nous pouvons dégager différentes conclusions.

Tout d'abord, les efforts consacrés à la réalisation de dispositifs plus performants ont permis d'améliorer les propriétés initiales des cellules, et aussi de déterminer les critères indispensables à leur bon fonctionnement, notamment le choix des matériaux. Le niveau d'énergie des matériaux est un paramètre très important à contrôler pour obtenir un système performant.

S'il est acquis que l'optimisation des performances d'une cellule dépend de la morphologie de la couche active, l'optimisation de cette nanomorphologie dépend de nombreux paramètres intrinsèques ou extrinsèques, à savoir la microstructure du P3HT et le traitement thermique. L'influence de ces paramètres reste toutefois encore largement controversée du fait de la nécessité de prendre en compte l'ensemble de ces paramètres.

Enfin, s'il apparaît que le mécanisme de vieillissement photochimique du P3HT est élucidé, l'influence de la microstructure du P3HT sur sa stabilité photochimique n'a pas été étudiée. Il a été montré que le vieillissement des cellules reste un problème majeur et que les points critiques sont : i) la couche active, tant sa structure chimique que sa morphologie ; ii) les propriétés de l'encapsulation et du substrat, c'est-à-dire leur propriétés barrière à l'oxygène et à l'humidité et leurs propriétés mécaniques ; iii) la stabilité des interfaces, une faible dégradation pouvant avoir un effet important sur les propriétés photovoltaïques. Pour développer un système à la fois performant et stable dans le temps, il est donc indispensable de comprendre l'impact que peut avoir la microstructure du P3HT et les différentes interfaces sur la stabilité photochimique du polymère conjugué et de la couche active au sein de la cellule.

Chapitre 2 : Techniques
expérimentales et
caractérisation des matériaux

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les modes opératoires, que ce soit la préparation, l'irradiation et la caractérisation des échantillons, utilisés lors de ce travail de thèse sont décrits.

Dans une première et seconde partie sont tout d'abord décrits les matériaux utilisés, la mise en œuvre des échantillons déposés sur substrat inerte et la fabrication des cellules complètes, puis les différentes conditions d'irradiation utilisées pour le vieillissement des échantillons.

De nombreuses études ont montré l'influence de la microstructure du P3HT (poids moléculaire [17, 126], régiorégularité [18, 115] ...) sur les performances de cellules solaires à base de P3HT. L'un des objectifs du projet ANR Vistasolor étant de définir la relation entre la microstructure du P3HT utilisé, et les performances mais également la stabilité sous irradiation des cellules à base de P3HT, la troisième partie de ce chapitre présente tout d'abord la caractérisation des matériaux utilisés avec différentes techniques analytiques. La chromatographie d'exclusion stérique a permis de déterminer le poids moléculaire et la dispersité des différents P3HT. La spectroscopie RMN a permis de calculer la régiorégularité des P3HT. Enfin la pureté a été déterminée par des analyses élémentaires. La dernière partie de ce chapitre décrit les différentes techniques analytiques (spectroscopiques, microscopiques ...) utilisées pour caractériser ou encore suivre l'évolution au cours du vieillissement de films de P3HT ou de cellules complètes à base de P3HT.

I. Mise en œuvre

1 Matériaux utilisés

Tous les produits ont été utilisés sans purification. Deux P3HT ont été achetés chez Sigma Aldrich et sont notés AL. Deux autres ont été achetés chez BASF et sont notés BA. Chez chaque fournisseur, un P3HT très régiorégulier, noté 02, et un P3HT moins régiorégulier, noté 01, ont été achetés. Les caractéristiques de ces P3HT données par les fournisseurs sont reportées dans le Tableau II 1. Nous pouvons noter que ces données sont très imprécises.

	AL01 (898 euros)	BA01 (394 euros)	AL02 (1995 euros)	BA02 (394 euros)
Poids moléculaire	25-35000 g mol ⁻¹	≈ 50000 g mol ⁻¹	45-65000 g mol ⁻¹	<50000 g mol ⁻¹ (autres grades possible)
Régiorégularité	≥ 95%	~ 95%	≥ 98%	> 98%
Pureté	99,99%	Très peu de résidu métallique	99,99%	Très peu de résidu métallique
Dispersité	≤ 2	-	≤ 2	-
Mobilité à effet de champ	-	0,1 cm ² /Vs	-	0,3 cm ² /Vs

Tableau II 1. Caractéristiques structurales des quatre P3HT données par les fournisseurs.

Alors que le passage à l'échelle industrielle nécessitera un tonnage important de polymère, nombreux acteurs du photovoltaïque, notamment certains physiciens, redoutent un manque de reproductibilité de la microstructure des polymères conjugués. Comme dans le meilleur des cas, la synthèse du P3HT ne permettra que des productions au kilo, il sera nécessaire d'utiliser plusieurs lots. Par conséquent, de manière à étudier la reproductibilité, des lots différents de chaque P3HT ont été étudiés. Pour le P3HT AL02, un achat a été

effectué à deux dates différentes et correspond à deux lots différents. Par contre, pour les trois autres P3HT, un même lot a été acheté à des dates différentes : deux dates d'achat pour les P3HT AL01 et BA01 et trois dates d'achat pour le P3HT BA02.

Le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC₆₀BM) provient de chez American Dye Source Nano-C.

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) de type Clevios™ PH provient de chez HC Stark. Il se présente sous forme d'une dispersion aqueuse dont le pH est compris entre 1,5 et 2,5 à 20°C. Le ratio massique PEDOT:PSS est de 1:2,5.

Le chlorobenzène est de qualité HPLC et provient de chez Aldrich.

2 Préparation des échantillons sur substrat inerte

Des dépôts ont été préparés dans le but de suivre la dégradation photothermique du P3HT, puis du mélange P3HT / PC₆₀BM par différentes techniques spectroscopiques. Le substrat sur lequel est effectué le dépôt – KBr ou lame de verre - est choisi en fonction du type de vieillissement et de caractérisation envisagé. Les dépôts ont été réalisés par centrifugation à l'aide d'une tournette G3P-8 Spincoat de la marque Cookson Electronics Equipment. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau II 2.

Phase	Accélération (tours min ⁻¹ s ⁻¹)	Vitesse (tours min ⁻¹)	Durée (s)
1	500	1500	30
2	500	2000	60

Tableau II 2. Paramètres de centrifugation utilisés pour la préparation des dépôts de P3HT et de P3HT / PC₆₀BM.

Les films de P3HT ont été obtenus à partir de solutions allant de 18 à 30 g L⁻¹ dans le chlorobenzène en fonction du P3HT, l'objectif étant d'obtenir des dépôts d'une absorbance d'environ 1,5 au maximum d'absorption. Pour les dépôts du mélange P3HT / PC₆₀BM, une

solution à 40 g L^{-1} de chaque produit dans le chlorobenzène a été utilisée. Un ratio de 1 : 0,8 massique entre le P3HT et le PC₆₀BM est utilisé ce qui permet d'obtenir des dépôts d'environ 0,8 au maximum d'absorption.

L'épaisseur des dépôts a été mesurée à l'aide d'un profilomètre KLA Tencor Alpha Step IQ. Dans les conditions utilisées, elle est comprise entre 100 et 200 nm pour les dépôts de P3HT et de mélange.

Pour les mélanges, des recuits ont été effectués en boîte à gant pendant 10 min à 110 °C ou 30 min à 150 °C sur une plaque chauffante JUMO d tron 316.

3 Préparation des cellules

Les cellules solaires ont été préparées à l'XLIM à Limoges.

3.1 Préparation des substrats verre/ITO

Les substrats commerciaux verre/ITO sont initialement gravés chimiquement afin d'obtenir la géométrie voulue et éviter les courts-circuits lors de la caractérisation électrique des cellules. De plus, le « design » final définit la surface active de la cellule (recouvrement entre l'anode d'ITO et la cathode d'aluminium). La gravure des substrats verre/ITO s'effectue par immersion pendant environ 3 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) initialement chauffée à 90°C où seule la surface de l'ITO à graver est exposée. Les substrats sont ensuite nettoyés dans différents bains sous ultrasons, suivi d'un traitement UV-Ozone.

3.2 Dépôt du PEDOT/PSS à la tournette

Le PEDOT:PSS, qui permet à la fois de minimiser l'effet de la rugosité de l'ITO tout en favorisant la collecte des trous, est déposé à la tournette (spin-coating) ce qui permet de réaliser des films minces par voie "humide". L'épaisseur du film est fonction de la concentration initiale de la solution de polymère, de la vitesse de rotation du substrat, de son accélération, et du temps de rotation. Une étape de recuit thermique des films est ensuite

nécessaire pour éliminer les traces de solvants et pour homogénéiser les films. L'épaisseur des films est contrôlée par profilométrie après l'étape de recuit.

La solution mère de PEDOT:PSS est d'abord filtrée, puis 100 μl de solution sont ensuite déposés à la surface des substrats d'ITO gravés de telle façon que la solution recouvre complètement le substrat. Le programme de tournette utilisé est de 5000 tours min^{-1} pendant 50 s (accélération 6000 tours $\text{min}^{-1} \text{s}^{-1}$). Les films sont ensuite recuits à 150°C pendant 40 min en boîte à gants.

3.3 Dépôt de la couche active P3HT/PC₆₀BM à la tournette

Le protocole d'élaboration du mélange P3HT/PC₆₀BM en solution s'effectue en utilisant des solutions séparées. Chaque produit est mis en solution dans le chlorobenzène séparément :

- une solution de 40 mg ml^{-1} de P3HT dans le chlorobenzène obtenue par ajout du matériau dans le solvant, puis agitation magnétique et chauffage à 80° C pendant 30 min.
- une solution de 40 mg ml^{-1} de PC₆₀BM dans le chlorobenzène obtenue par ajout du matériau dans le solvant, puis agitation par bain ultrasonique pendant 30 min à 1 heure.

Les deux solutions sont ensuite mélangées puis filtrées (filtre de 0,2 μm). Toutes ces étapes sont effectuées sous hotte chimique aspirante. Le mélange est ensuite transféré dans la boîte à gants pour procéder à l'étape de dépôt à la tournette sur les substrats verre/ITO/PEDOT:PSS. Le film obtenu doit être homogène et d'une épaisseur de l'ordre de 150 nm. Les paramètres utilisés pour le dépôt sont fonction du mélange P3HT/PC₆₀BM considéré et de l'épaisseur voulue : une accélération de 1000 tours $\text{min}^{-1} \text{s}^{-1}$ et une durée de 30 s sont fixées, la vitesse de rotation est ensuite ajustée en fonction du système étudié.

3.4 Dépôt de la cathode

Le dépôt de la cathode en aluminium (environ 100 nm) s'effectue par évaporation sous vide ($\approx 10^{-6}$ mbar) à l'intérieur d'une cloche en verre installée en boîte à gant. L'aluminium est placé dans un creuset et est chauffé par effet Joule jusqu'à ce qu'il fonde et

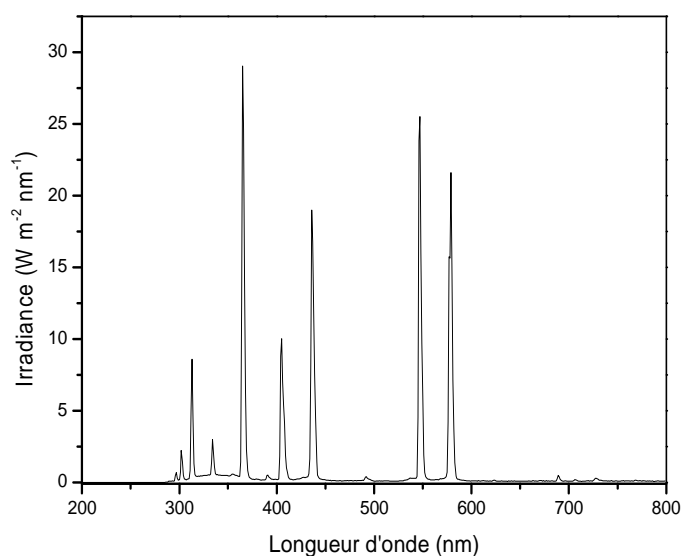
se vaporise. Il se condense ensuite sur le film polymère. La forme de l'électrode est obtenue à l'aide d'un masque placé devant le film.

3.5 Recuit thermique des cellules

Après le dépôt de la cathode, les cellules sont finalement recuites afin d'optimiser à la fois la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique, ainsi que la cristallinité des nanophases des matériaux donneurs et accepteurs. Ce recuit est effectué sur une plaque chauffante sous atmosphère inerte dans une boîte à gants.

II. Vieillessement

La quasi-totalité des irradiations ont été effectuées dans une enceinte SEPAP 12-24 [235]. Cette enceinte se compose d'une chambre parallélépipédique au centre de laquelle se trouve un carrousel porte-échantillons tournant à la vitesse de 4 tours min^{-1} . Chaque angle de la chambre est occupé par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Novalamp RVC 400W). Ces lampes sont protégées par une enveloppe en verre borosilicaté qui permet de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Le spectre d'émission des lampes est représenté sur la Figure II 1. La température est fixée à 60°C et contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde platine en contact avec un film de polyéthylène situé sur la tourelle.



**Figure II 1. (Gauche) Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12-24
(Droite) Spectre d'émission des lampes Novalamp RVC 400W.**

Deux types d'expériences ont été effectués dans cette enceinte :

- des expériences de photo-oxydation, au cours desquelles les échantillons sont irradiés à l'air ambiant, c'est-à-dire en présence d'oxygène ;
- des expériences de photolyse, au cours desquelles les échantillons sont irradiés sous vide secondaire, autrement dit en absence d'oxygène. Pour cela, chaque échantillon est introduit dans un tube en verre borosilicaté au sein duquel un vide primaire ($P \sim 1 \text{ Pa}$) est établi grâce à une pompe à palettes. Puis, une pompe à diffusion prend le relais jusqu'à ce qu'un vide secondaire soit atteint ($P < 10^{-4} \text{ Pa}$). Le tube contenant l'échantillon est alors scellé, puis fixé sur le carrousel de l'enceinte.

Dans certains cas, il a été nécessaire de filtrer une partie du rayonnement des lampes de façon à irradier les échantillons à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Ces expériences ont été réalisées en plaçant un filtre passe-bas (coupure à 400 nm) devant l'échantillon et en masquant la face arrière de ce dernier.

Des irradiations à l'aide d'un Suntest CPS/XLS Atlas muni d'un bruleur Xénon réglé à 500 Watts et d'un cryostat réglé à 60 °C ont également été réalisées. Dans le Suntest, les échantillons sont irradiés en position fixe contrairement à l'enceinte SEPAP 12/24 où ils sont soumis à une rotation. La Figure II 2 montre la courbe de distribution spectrale de la lampe Xénon comparée au spectre solaire. Nous notons la bonne correspondance entre le spectre solaire et celui de la source Xénon correctement filtrée. Pour obtenir ce résultat, le rayonnement UV est coupé en dessous de 295 nm. Le rayonnement infrarouge doit aussi être filtré afin de ne pas surchauffer les échantillons en cours d'essai.

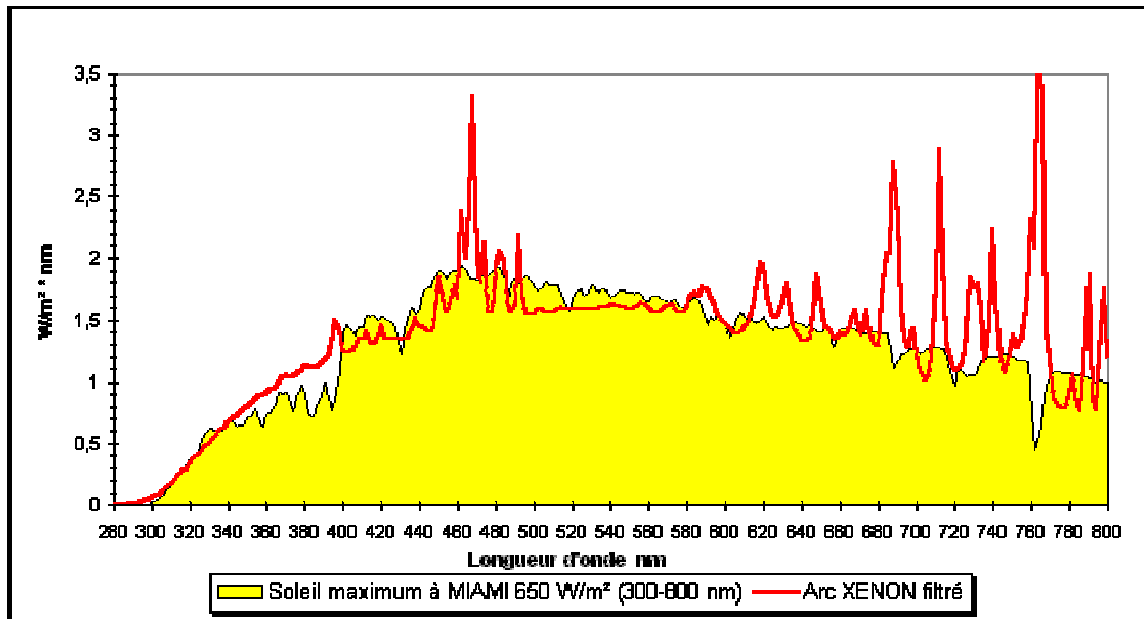


Figure II 2. Comparaison entre le spectre solaire et un arc Xénon filtré.

Des irradiations monochromatiques à 365 nm et 540 nm ont également été effectuées. Ces dernières ont été réalisées à température ambiante en utilisant une lampe Xénon haute pression (XBO OSRAM XL OFR 1600W) équipée d'un monochromateur Schöffel. Les flux de photons initiaux étaient de $(I_0)_{365\text{ nm}} \approx 2.1 \times 10^{14} \text{ photons s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et $(I_0)_{540\text{ nm}} \approx 3.1 \times 10^{14} \text{ photons s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Ils ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre QE65000 ; ce type de spectromètre est une nouvelle combinaison de détecteur, de banc optique et de technologie de l'électronique qui fournit un système remarquablement sensible pour les applications exigeantes de faible luminosité telles que la fluorescence, le séquençage de l'ADN, l'astronomie et la spectroscopie Raman. Le spectromètre QE65000 peut atteindre jusqu'à 90 % d'efficacité quantique avec un très bon rapport signal/bruit et des vitesses élevées de traitement de signal.

Les expériences de vieillissement thermique ont été réalisées en plaçant les échantillons dans une étuve ventilée thermorégulée à 100°C.

III. Caractérisation

1 Caractérisation des matériaux

1.1 Détermination du poids moléculaire

Le masse molaire ainsi que la dispersité (distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère) sont obtenus par une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant un appareil Viscotek (Figure II 3) équipé d'un refractomètre (Viscotek VE 3580), d'un double détecteur - viscosimètre et détecteur à diffusion de lumière (Viscotek TriSec Model 270 dual detector avec laser) - et d'une colonne linéaire (TSKguardcolumn HXL-H). L'élution est réalisée avec du THF circulant à un débit de 1 mL min^{-1} .



Figure II 3. Photographie de l'appareil de chromatographie d'exclusion stérique Viscotek utilisé.

La SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée

pour évaluer la distribution des volumes hydrodynamiques dans un échantillon de polymères. Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité (comme la Chromatographie en phase liquide à haute performance : HPLC), le principal phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais idéalement sur la taille des macromolécules en solution (leur volume hydrodynamique). Pour obtenir des valeurs approchées des masses molaires moyennes des polymères, il est nécessaire d'établir une ou plusieurs courbes d'étalonnage indiquant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des macromolécules. L'étalonnage est réalisé en injectant une série d'échantillons de polymères d'architecture, de faible polydispersité et de masse molaire moyenne connue. Les standards utilisés dans le cadre de ce travail sont du polystyrène.

L'appareillage de SEC utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareillage semblable à ceux utilisés en HPLC classique. La SEC est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonnes et de détecteurs disposés en sortie de colonne. L'analyse est effectuée avec une SEC couplé à une triple détection. La SEC couplée à une triple détection est une technique récemment décrite et très puissante pour la caractérisation des macromolécules et le suivi de leur dégradation [236].

Dn/Dc est l'incrément d'indice de réfraction. Ce paramètre représente l'augmentation de l'indice de réfraction de la solution par rapport à celui du solvant. La connaissance de ce paramètre est importante pour la chromatographie d'exclusion stérique car il sert de méthode de calibration du système par rapport au polymère utilisé. Les étalons étant tous des polystyrènes, l'incrément d'indice de réfraction, une fois déterminé pour un polymère donné, est le même pour tous les échantillons de ce matériau même si les masses moléculaires sont différentes. La valeur de Dn/Dc peut être trouvée dans la littérature ou, déterminée expérimentalement ce qui fut le cas de ce travail. Un étalonnage, à partir de solutions de concentrations connues, a été réalisé à partir d'un P3HT référence. La valeur de Dn/Dc déterminée pour le P3HT est de 0,247. Il est alors possible de déterminer la masse molaire ainsi que la dispersité de n'importe quel échantillon une fois la calibration sur le polymère considéré effectuée.

La SEC a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour caractériser les différents P3HT. Un exemple de chromatogramme obtenu pour les 4 P3HT avec un détecteur à diffusion de lumière RALS (Right angle light scattering) est donné sur la Figure II 4.

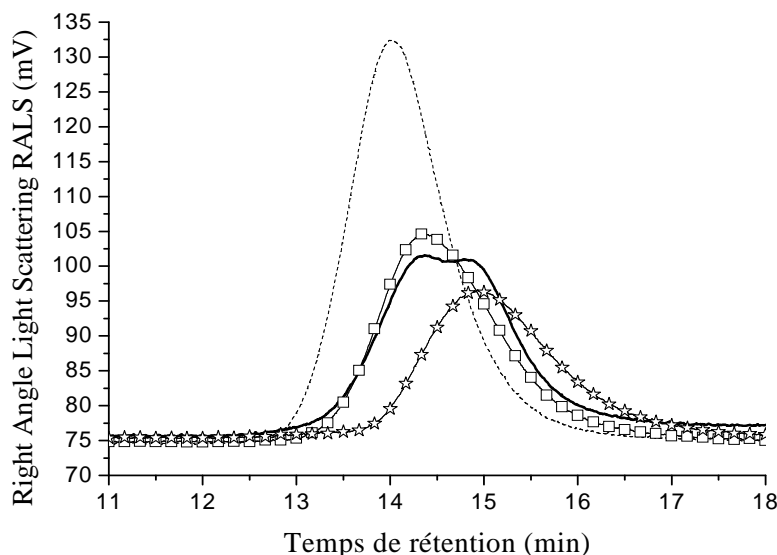


Figure II 4. Chromatogrammes SEC (signal RALS) des différents P3HT : (-) AL01, (...) AL02, (-□-) BA01 et (-☆-) BA02.

Alors que les différents P3HT ont, selon le fournisseur, une masse molaire d'environ $50\,000\text{ g mol}^{-1}$, les chromatogrammes obtenus montrent que les temps de rétention sont différents d'un P3HT à l'autre ; par conséquent, les masses molaires des quatre P3HT sont différentes. De plus, le chromatogramme du P3HT AL01 présente un double pic caractéristique d'une double distribution de masse *à priori* en quantité équivalente. Ceci est donc en désaccord avec une valeur de dispersité de 2 selon le fournisseur.

Les résultats de la détermination des masses molaires et de la dispersité pour les différents P3HT sont reportés dans le Tableau II 3. Nous rappelons aussi les données indiquées par les deux fournisseurs.

		AL01	AL02	BA01	BA02
Données déterminées	Masse molaire	$106 \pm 1 \text{ kg mol}^{-1}$ $36 \pm 1 \text{ kg mol}^{-1}$	$90 \pm 3 \text{ kg mol}^{-1}$	$49 \pm 2 \text{ kg mol}^{-1}$	$26 \pm 1 \text{ kg mol}^{-1}$
	Dispersité	>2	1,5	1,6	1,5
Données Fournisseur	Masse molaire	$25\text{-}35 \text{ kg mol}^{-1}$	50 kg mol^{-1}	$45\text{-}65 \text{ kg mol}^{-1}$	$< 50 \text{ kg mol}^{-1}$
	Dispersité	≤ 2	-	≤ 2	-

Tableau II 3. Masse molaire et dispersité des différents P3HT calculés par SEC et donnés par les fournisseurs.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs pour les P3HT AL02, BA01 et BA02 sont respectivement de 90 000, 49 000 et 26 000 g mol^{-1} alors que, selon les fournisseurs, leur masse molaire est d'environ 50 000 g mol^{-1} . De plus, le P3HT AL01 est polydisperse, les deux distributions ont été déterminées à 36 000 et 106 000 g mol^{-1} .

Ces différences importantes de masse molaire permettent d'anticiper que le traitement thermique utilisé pour préparer la couche active ne devrait pas être le même selon le P3HT utilisé. En effet, R.J. Kline et al [121] ont observé qu'un film préparé à partir d'un P3HT de bas poids moléculaire ($M_w < 10\,000 \text{ g mol}^{-1}$) est beaucoup plus sensible aux conditions de mise en œuvre, notamment au traitement thermique, qu'un film préparé à partir d'un P3HT de haut poids moléculaire ($M_w > 30\,000 \text{ g mol}^{-1}$), leur mobilité variant d'un facteur 100. D'autres auteurs mettent en évidence le rôle de la morphologie [120, 126] sur la séparation des domaines de P3HT et de PC₆₀BM, et la présence ou non de chemins de percolation en fonction du poids moléculaire du P3HT utilisé. Certains auteurs ont étudié l'influence du poids moléculaire (de 3 000 à 300 000 g mol^{-1}) sur l'organisation structurale du P3HT [17]. Les P3HT de plus haut poids moléculaire ont une meilleure conduction intramoléculaire due à une plus grande longueur de conjugaison et donc une meilleure mobilité de charge.

Ces résultats montrent que la connaissance exacte du poids moléculaire est un point crucial pour mettre en œuvre la couche active de cellules photovoltaïques organiques. Il est donc indispensable de déterminer avec exactitude ce paramètre structural avant de fabriquer une cellule.

1.2 Détermination de la régiorégularité

La régiorégularité d'un polymère peut être déterminée par une analyse en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. En effet, l'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules. La RMN est l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques et inorganiques.

L'appareillage RMN utilisé dans le cadre de cette étude est un Brüker Avance à 400 MHz. Les échantillons de P3HT (10 mg) sont dissous dans 1,5 ml de CDCl_3 .

Comme nous l'avons présenté au paragraphe II.3.1 du chapitre 1, la régiorégularité du P3HT est caractéristique de la distribution des différentes triades régioisomères. La régiorégularité représente le pourcentage de présence de la triade HT-HT qui représente la configuration la plus planaire du fait d'un bon empilement des chaînes.

Dans un premier temps, la régiorégularité peut être contrôlée qualitativement en se focalisant sur la région 7,1-6,9 ppm (Figure II 5) correspondant à l'atome d'hydrogène du cycle thiophénique qui met en évidence la distribution des différentes triades [237, 238].

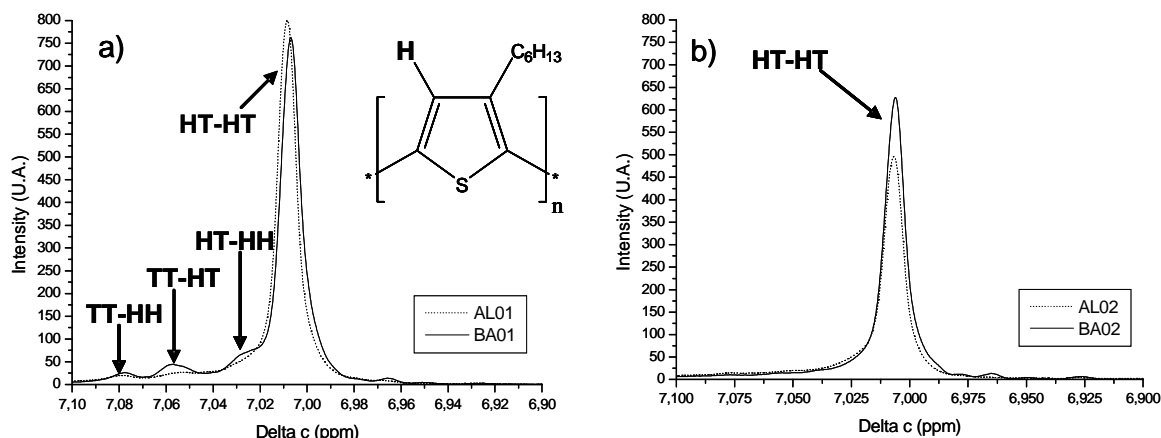


Figure II 5. Spectres RMN des composés peu régioréguliers (a) et très régioréguliers (b) entre 7,1 et 6,9 ppm.

Pour les deux P3HT les moins régioréguliers (AL01 and BA01), un pic principal est observé à 7,01 ppm accompagné de trois pics mineurs à 7,03, 7,06 et 7,08 ppm. Le premier pic correspond à la configuration HT-HT et les trois autres aux configurations HT-HH, TT-HT et TT-HH respectivement. Pour les deux P3HT les plus régioréguliers (AL02 and BA02), un seul pic peut être observé à 7,01 ppm confirmant ainsi que la triade HT-HT est majoritaire pour les matériaux de haute régiorégularité.

Pour déterminer quantitativement la régiorégularité, il est nécessaire de se focaliser sur les résonances à 2,6 et 2,8 ppm correspondant à l'hydrogène en α du cycle thiophénique respectivement attribué aux diades HH et HT [18]. Comme nous pouvons l'observer sur la Figure II 6, un pic majoritaire est observé à 2,8 ppm et un pic minoritaire à 2,6 ppm pour les P3HT les moins régioréguliers ce qui témoigne de la présence des deux diades pour ces P3HT. Pour les P3HT les plus régioréguliers, le pic caractéristique de la diade HH à 2,6 ppm est quasiment inexistant.

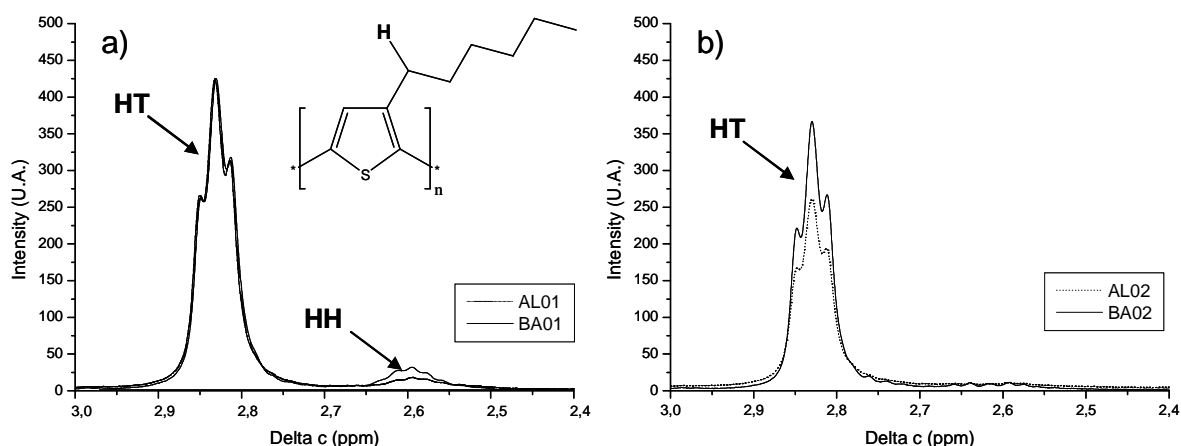


Figure II 6. Spectres RMN des composés les moins régioréguliers (a) et des plus régioréguliers (b) entre 3 et 2,4 ppm.

Une intégration relative des pics de la conformation HT et HH permet de déterminer la valeur de la régiorégularité. Les résultats sont présentés dans le Tableau II 4 et sont en accord avec les données indiquées par les fournisseurs excepté pour le P3HT BA01.

	Régiorégularité	Données fournisseur
<i>AL01</i>	96,5 %	≥ 95 %
<i>AL02</i>	97,5 %	≥ 98 %
<i>BA01</i>	93,5 %	~ 95 %
<i>BA02</i>	97,7 %	> 98 %

Tableau II 4. Régiorégularité déterminée par RMN pour les quatre P3HT et les valeurs indiquées par les fournisseurs.

Les deux P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02, ont la même régiorégularité. A l'opposé, pour les deux P3HT les moins régioréguliers, le P3HT AL01 est plus régiorégulier que le P3HT BA01.

A partir de ces résultats, il est possible d'anticiper le fait que des cellules solaires à base de P3HT AL02 et de P3HT BA02 pourraient avoir de meilleures performances que

celles à base de P3HT AL01 ou BA01. En effet, la régiorégularité est un paramètre crucial pour les performances : il a été montré qu'une cellule à base de P3HT régiorégulier avait de meilleures performances qu'une cellule à base de P3HT peu régiorégulier [18, 115]. En effet, pour un P3HT régiorégulier, les chaînes vont avoir tendance à s'empiler en une structure très plane car elles forment un empilement beaucoup plus compact dans une conformation en « π - π^* stacking ». Dans cette conformation, la mobilité des trous est favorisée par rapport à la mobilité des trous dans un P3HT peu régiorégulier où les différentes lamelles ne sont pas bien empilées. De plus, la bonne organisation permet aussi une meilleure absorption de la lumière solaire avec en particulier un bon recouvrement du spectre d'émission solaire à 600 nm caractéristique du « π - π^* stacking » [18, 111, 115].

1.3 Détermination du taux de pureté

La pureté des échantillons de P3HT a été analysée au service central d'analyse (SCA) du CNRS. Elle est évaluée grâce à une analyse élémentaire dans le but de détecter des traces de métaux tels que le Fer, le Nickel, le Manganèse qui peuvent être utilisés lors de la synthèse des P3HT [18, 239, 240].

La poudre de P3HT est dans un premier temps calcinée. Un banc de minéralisation permet ensuite de séparer les différents métaux et une analyse en absorption atomique permet de les doser. Une analyse élémentaire est également réalisée sur les échantillons pour doser les éléments S et C.

Cette analyse de pureté n'a été effectuée que sur les deux P3HT BA du fait de la nécessité d'une importante quantité de matière pour réaliser l'analyse et du coût élevé des P3HT AL. Les résultats obtenus pour les deux P3HT BA sont reportés dans le Tableau II 5. Rappelons que le fournisseur indiquait uniquement que les P3HT BA contenaient très peu de résidus métalliques.

	C	S	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
BA01	71,18%	15,87%	1600	-	< 20
BA02	71,65%	17,75%	268	< 100	< 20

Tableau II 5. Analyse élémentaire et traces de métaux dans les P3HT BA01 et BA02.

La quantité de Fer dans le P3HT BA01 est six fois plus importante que dans le P3HT BA02. Au vue de ces résultats, il est possible d'anticiper le fait que ces impuretés pourraient avoir une influence sur la photostabilité des P3HT. En effet, il a été montré que la photodégradation du P3HT met en jeu un processus d'oxydation radicalaire en chaîne [19]. Les hydroperoxydes sont les produits primaires de l'oxydation et il est très bien connu que les métaux de transition ont un effet photocatalytique sur la décomposition des hydroperoxydes [241].

Pour conclure, bien que le fournisseur indique la présence de très peu de résidus métalliques dans le P3HT, un échantillon en contient tout de même 1600 ppm. Cette quantité de fer pourrait avoir des conséquences dramatiques sur la photostabilité du P3HT et par conséquence sur les dispositifs. Ce point sera considéré dans le chapitre 3.

2 Caractérisation des échantillons

2.1 Spectroscopies

2.1.1 Spectroscopies optiques

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 2101 PC équipé d'une sphère d'intégration.

Les spectres infrarouge (IR) ont été réalisés sur un spectrophotomètre Nicolet 760 Magna IR fonctionnant en transmission et purgé à l'air sec. Les paramètres utilisés sont les suivants : 32 acquisitions et résolution de 4 cm^{-1} . Dans certains cas, le spectre IR a été enregistré avant et après déshydratation de l'échantillon à l'étuve (15 minutes à 100°C).

Les spectres d'émission de fluorescence ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin-Elmer LS-55 équipé d'une lampe Xénon. Sauf cas particulier, les spectres ont été enregistrés entre 520 et 800 nm sous excitation à 500 nm. La largeur des fentes d'excitation et d'émission était de 10 nm, et la vitesse de balayage était fixée à 120 nm min^{-1} .

Les spectres Raman ont été réalisés sur un spectromètre micro-raman confocal T64000 Jobin-Yvon équipé d'un microscope Olympus et d'un détecteur CCD refroidi à

l'azote liquide. Un laser Innova Ar 70C5 réglé à 514,53 nm et à 100 mW est utilisé comme source d'excitation.

2.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique permettant de caractériser la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). Les expériences DRX sont effectuées sur un diffractomètre X-Pert Pro équipé d'un détecteur X-Celerator dans la géométrie Bragg-Brentano avec les radiations CuK α 1/K α 2 ($\lambda_{K\alpha}=1.5418$ Å, fente de divergence $\frac{1}{2}^\circ$, masque de 5,5 mm). Avec le programme utilisé, le faisceau diffracté est détecté sur la gamme $2\theta = 4-8^\circ$, avec un pas de 0.03° et un temps de comptage de 900 s par pas.

2.1.3 Résonnance paramagnétique électronique RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de mesure physique locale permettant d'obtenir des informations concernant la nature des espèces magnétiques en présence, ainsi que des informations sur leurs concentrations et les interactions magnétiques entre elles.

Son principe est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques.

Les mesures de RPE ont été effectuées à partir d'un spectromètre X-band Bruker EMX. Des films fins sont déposés sur la paroi intérieure de tubes en verre borosilicaté ouvert de chaque côté de manière à laisser passer un flux d'argon. Les mesures sont effectuées à température ambiante ($T = 288^\circ\text{K}$) et à 140°K dans une cavité cylindrique Bruker (avec une fréquence de modulation de 9,24 GHz et une atténuation de 12 dB) en utilisant un cryostat Oxford. Cet appareillage permet aussi l'irradiation UV-Visible à $\lambda > 300$ nm de l'échantillon simultanément à la mesure.

2.2 Microscopies

Les spectres et les images d'émission de micro-fluorescence ont été réalisés sur un microscope Olympus BH2-UMA équipé d'un système Hitachi U6000 microscopie FT spectrophotometer. Ces spectres ont été enregistrés entre 500 et 800 nm sous excitation bichromatique à 405 et 436 nm. Le diamètre de la zone analysée était de 6 μm .

Les images de microscopie optique ont été réalisées sur un microscope à lumière polarisée LEITZ DMRX muni d'une caméra Camiris PERFEX SCIENCES.

Les images AFM sont obtenues en mode tapping sur un microscope Nanoscope IIIA multimode de marque Veeco avec un piézoélectrique de type J. Le microscope est placé sur un marbre équipé d'un système de coussin d'air. Pour le repérage préliminaire de la zone de l'échantillon à analyser, l'AFM est équipé d'un système optique et d'une caméra permettant d'avoir un champ de vision allant jusqu'à 800 μm . Ce système permettant de visualiser la surface et la pointe, il est alors possible d'engager la pointe avec une relative précision. L'échantillon est posé directement sur le tube piézo-électrique qui assure le déplacement de l'échantillon en X, Y et Z. Ce tube a un déplacement d'environ 125 μm suivant X et Y, et au maximum de 5 μm suivant Z. La sonde AFM utilisée pour obtenir des images en topographie et en phase est une sonde Veeco modèle RTESP en silicium dopé phosphore avec une fréquence de résonance de l'ordre de 300 kHz. La sonde est composée d'une pointe dont le rayon de courbure est inférieur à 15 nm avec une hauteur maximum de 20 μm . Le levier portant la pointe est d'une épaisseur de 3,5 - 4,5 μm , d'une largeur de 35 μm au maximum, et sa longueur ne dépasse pas 135 μm . Sa constante de raideur est comprise entre 20 et 80 N m^{-1} .

Les images de topographie obtenues sont traitées en utilisant le logiciel Nanoscope 7.20. La rugosité RMS (R_q) de surface définie comme l'écart type des valeurs d'altitude (z) sur la zone analysée est calculée à partir de l'équation suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (z_t - z_{ave})^2}{N}}$$

où z_{ave} est la moyenne des valeurs de z sur la zone considérée, z_t est la valeur de z pour un point donné, et N est le nombre de points sur la surface analysée. Des images 10 mm x 10 mm sont effectuées sur cinq zones différentes de l'échantillon. La rugosité moyenne est

obtenue en mesurant la rugosité sur des zones de 5 mm x 5 mm de chaque image 10 mm x 10 mm.

2.3 Chromatographies

2.3.1 Micro-extraction en phase solide couplée chromatographie en phase gaz (HS-SPME-GC-MS)

La micro-extraction en phase solide (SPME) repose sur l'adsorption de composés chimiques sur une phase polymère supportée par une fibre en silice. En fonction de la tension de vapeur des composés recherchés, l'adsorption sur la fibre SPME peut être conduite soit en mode espace de tête (head space), soit en mode immersion. Dans le cadre de ce travail, les expériences sont réalisées en mode espace de tête, c'est-à-dire que la fibre adsorbe les analytes d'intérêt dans la phase gazeuse située au dessus de la matrice liquide ou solide. Une fois concentrés sur la fibre SPME, les composés chimiques sont désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) comme cela est décrit sur Figure II 7.

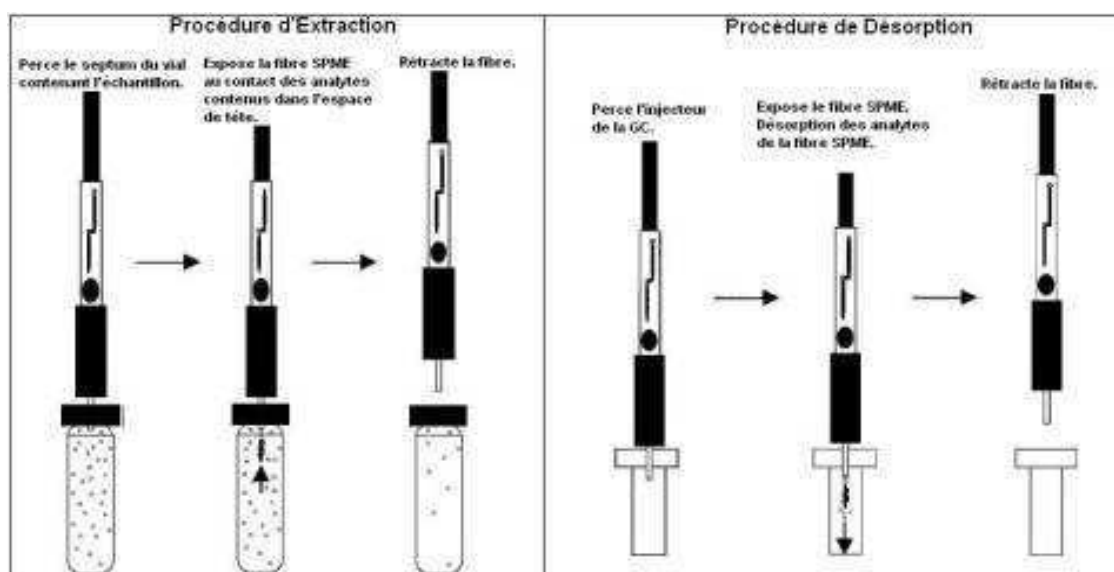


Figure II 7. Descriptif des procédures d'adsorption-désorption utilisées en SPME.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont être séparées en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et de la température du four. A la sortie de la colonne, un détecteur type spectromètre de masse (MS) est utilisé.

Le film de polymère est introduit dans un flacon scellé de 20 mL muni d'un septum en silicone puis il est irradié en enceinte SEPAP 12/24. Deux types d'analyse sont faites. Soit tout de suite après irradiation, la fibre est introduite dans le flacon 5 min à température ambiante pour adsorber les composés qui sont directement désorbés du film ; soit le flacon est mis à incubation à 60°C pendant 50 min pour permettre aux produits de faible masse molaire formés durant l'irradiation d'être plus facilement désorbés du film puis la fibre est introduite pour une adsorption de 15 min toujours à 60°C. L'aiguille de la fibre SPME est introduite dans le flacon en traversant le septum. La fibre SPME est ensuite rétractée dans l'aiguille et le tout est retiré du flacon. Enfin, on transfère manuellement l'ensemble dans l'injecteur de la chromatographie en phase gaz pour désorber la fibre SPME à 280°C pendant 2 s avant le début de l'analyse par GC-MS.

La fibre SPME utilisée est une fibre 75 mm carboxen-polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) fournie par Supelco (Bellefonte, PA, USA). Elle est conditionnée à 280°C pendant 30 min avant chaque utilisation. Les analyses GC-MS sont réalisées à l'aide d'une chromatographie en phase gaz Network System 6890N de marque Agilent Technologies, en interface avec un spectromètre de masse (Network Mass Selective Detector MSD 5973). La colonne capillaire en silice fondue fait 30 m de long avec un diamètre interne de 0,25 mm et avec une phase stationnaire polaire type Carbowax 20M (Supelco, Bellefonte, PA, USA). La température de la colonne est programmée de 35 °C (10 min de maintien) à 60 °C à 5°C min⁻¹. Puis la température est encore augmentée jusqu'à 200 °C à 10 °C min⁻¹ avec un palier de 15 min maintenu à 200 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec une pression constante de 38 kPa et un débit de 50 mL min⁻¹. La température de la ligne de transfert est fixée à 280 °C et la température de la source d'ions est fixée à 230 °C. L'ionisation se fait par impact électronique avec une énergie de 70 eV. Les spectres de masse ainsi que les chromatogrammes reconstruits sont obtenus en faisant un balayage dans une gamme de masse m/z 20-400.

2.3.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique permet de mettre en évidence la formation d'acides carboxyliques [242] de faible masse formés au cours du photovieillissement et piégés dans la matrice polymère. Un échantillon de polymère photovieilli est trempé pendant 1 heure dans 4 mL d'eau distillée afin d'extraire les produits de faible masse molaire formés lors du

photovieillissement. □ Les conditions analytiques utilisées pour la détection des ions carboxylates sont les suivantes :

- colonne de garde : Dionex AG11 HC (50 mm*4mm)
- colonne analytique : Dionex AS11 HC (250mm*4mm)
- éluant : gradient NaOH de 0.5 mmol/l à 25 mmol/l
- débit : 1.5 ml/mn - pression : 2330 psi
- injection : 100 µl
- détection : conductimètre Dionex ED 40 (courant d'électrolyse : 100 mA)
- température colonne : 30 °C
- supprimeur : Dionex ASRS Ultra II R 4 mm

L'appareillage est composé d'une pompe Dionex GP 50, d'un injecteur automatique Dionex AS 50, d'un conductimètre ED40 piloté par le logiciel d'acquisition et de calcul Dionex «chroméléon». L'analyse par chromatographie ionique a été effectuée au service central d'analyse (SCA) du CNRS.

2.4 Autres techniques

2.4.1 Differential Scanning Calorimetry DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant x mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermiques (cristallisation d'un polymère) ou endothermiques (fusion) subis par l'échantillon. Elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères. L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la Figure II 8.

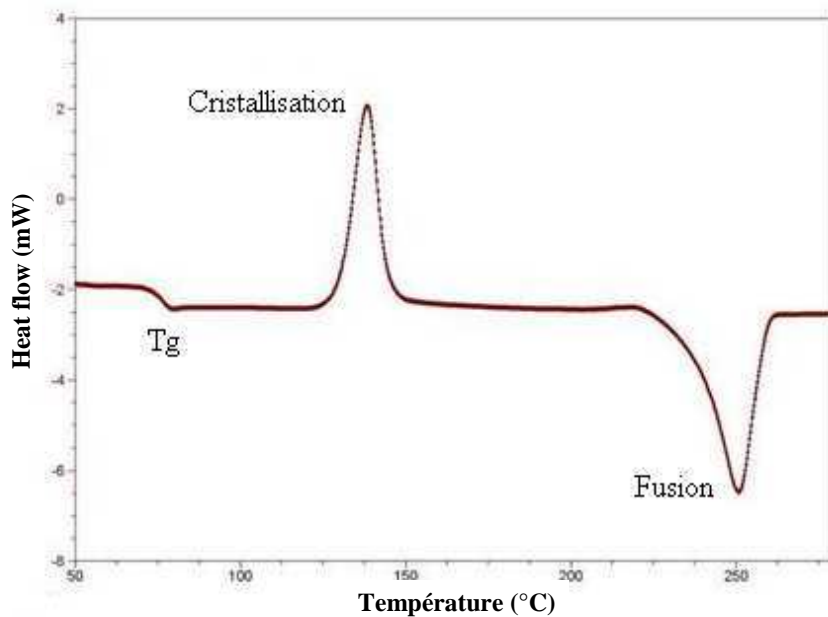


Figure II 8. Transitions d'un polymère déterminées par DSC. Tg, transition vitreuse ; cristallisation ; fusion.

Les analyses DSC sont effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 822 sous un flux d'azote gazeux. Le programme de température utilisé est le suivant :

- un chauffage de 25 °C à 300 °C à une vitesse de 5°C min⁻¹.
- Refroidissement de 300 °C à 100 °C à une vitesse de -5°C min⁻¹.
- Chauffage de 100°C à 300°C à une vitesse de 5°C min⁻¹.
- Refroidissement de 300°C à 25°C à -5°C min⁻¹.

Environ 10 mg de polymère sous forme de poudre sont placés dans un creuset en aluminium d'une capacité de 160 mL. Le degré de cristallinité des échantillons est calculé par le ratio de l'enthalpie de fusion de l'échantillon (ΔH_m) sur l'enthalpie de fusion du P3HT ($\Delta H_m^\circ = 99 \text{ J g}^{-1}$ [243]).

2.4.2 Profilométrie

Le profilomètre permet la mesure de topographie de surface en une dimension par balayage d'une pointe diamant sur la surface. La pointe est déplacée à la surface de l'échantillon et les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil. Le profilomètre utilisé est un Alpha-Step IQ de KLA-Tencor. La force de la pointe est fixée à 14,4 mg avec une vitesse de déplacement de 50 mm s^{-1} , une fréquence de 50 Hz et une résolution de 1 nm.

CONCLUSION

En conclusion, dans ce chapitre, les paramètres structuraux des quatre P3HT étudié dans ce travail ont été déterminés avec exactitude. Les résultats ont montré que les données indiquées par les fournisseurs n'étaient pas suffisamment précises. L'exactitude du poids moléculaire notamment n'est pas bonne. Ce point est particulièrement important puisque le poids moléculaire est un paramètre clé influençant la morphologie de la couche active de cellules solaires organiques et par conséquent pour les performances [17, 126]. Nous avons vu également qu'une faible quantité de résidus métalliques, notamment du fer, n'est pas forcément mentionnée par le fournisseur. Or la présence de métaux de transition dans le P3HT, donc la pureté du P3HT est un point important pour la photostabilité.

Il est donc possible de conclure qu'il est nécessaire, avant de fabriquer une cellule solaire organique à base de P3HT/PC₆₀BM, de connaître et donc de déterminer avec exactitude le poids moléculaire du P3HT considéré. Il sera aussi important de déterminer si la présence de métaux de transition influence la photostabilité de P3HT. Autre résultat dans le cadre particulier de cette étude, le même traitement thermique ne pourra pas être utilisé pour préparer des cellules avec les quatre P3HT puisque nous avons déterminé que leurs poids moléculaires sont différents.

Chapitre 3 : Relation
microstructure/photostabilité

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de déterminer s'il existe une relation entre la microstructure du P3HT et sa photostabilité. Pour cela, les quatre P3HT dont nous avons caractérisé la microstructure dans le chapitre précédent ont été soumis à un vieillissement photochimique et thermique.

Dans une première partie, l'impact de la microstructure sur les propriétés initiales, qu'elles soient optiques, physico-chimiques et électroniques, est évalué à l'aide de différentes techniques analytiques.

La seconde partie de ce chapitre compare le photovieillissement des quatre P3HT avec pour objectif de déterminer le ou les paramètres structuraux du P3HT qui pourraient avoir un impact sur sa photostabilité. Le mécanisme de vieillissement du P3HT ainsi que les produits d'oxydation piégés dans le film irradié ont été identifiés lors d'une précédente thèse au LPMM [16]. Dans le cadre du présent mémoire, les produits d'oxydation, et notamment les produits d'oxydation de bas poids moléculaire susceptibles de migrer dans la phase gaz sont analysés, avec toujours ce même objectif de mettre en évidence l'influence de la microstructure du P3HT sur leur formation. L'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la vitesse de photodégradation du P3HT a aussi été analysé.

I. Influence de la microstructure du P3HT sur les propriétés photo-physiques et opto-électroniques de films minces

1 Morphologie

Les spectres UV-visible des différents P3HT sont tout d'abord comparés (Figure III 1). L'allure des spectres n'est pas identique pour les quatre P3HT. Les spectres d'absorption des P3HT BA02 (RR : 97,6%), AL02 (RR : 97,5%) et AL01 (96,5%), les plus régioréguliers, sont bien définis avec trois bandes d'absorption caractéristiques à 519 nm (maximum pour AL01), 553 nm (maximum pour AL02 et BA02) et 600 nm. A l'opposé, le spectre UV-visible du P3HT BA01 (RR : 93,5%), le moins régiorégulier, est moins structuré. Il ne présente qu'un seul maximum à 519 nm, les deux autres bandes n'apparaissant que sous forme d'épaulements mal définis.

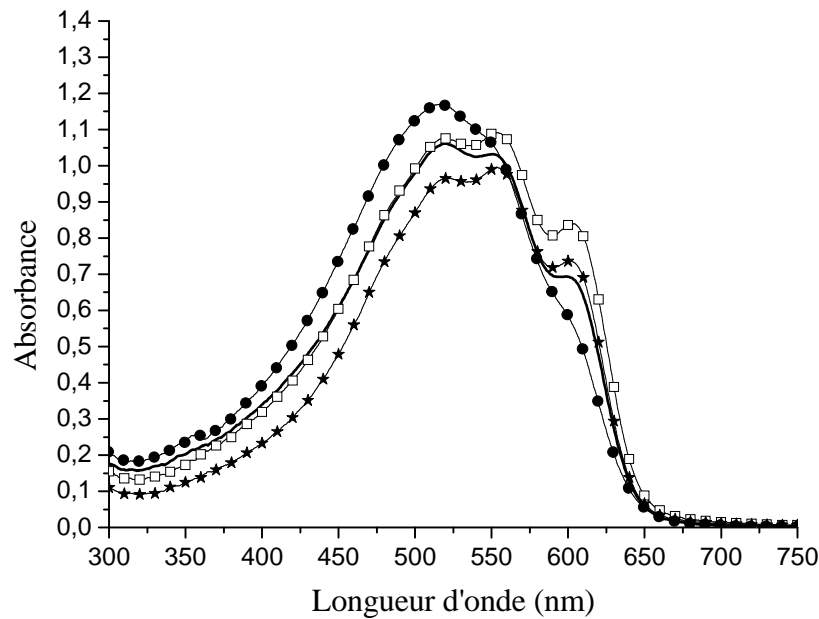


Figure III 1. Spectres d'absorption UV-visible de films de P3HT : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 et -★- BA02.

Brown et al ont étudié l'absorption et l'émission de films minces de P3HT de haute et de faible régiorégularité [113]. Brown et al ont montré que la bande à grande longueur d'onde, c'est-à-dire à 600 nm, a une origine différente des autres bandes composant le spectre, et l'ont attribuée à la présence d'espèces agrégées, correspondant au bon empilement des chaînes, couramment appelé « π - π stacking » [113]. Le spectre d'absorption peut alors être interprété en utilisant un modèle d'interaction de type « H-aggrégat » défini par Spano et al [244]. En accord avec les hypothèses de Brown et al [113], Clark et al ont défini le spectre d'absorption d'un film de P3HT comme étant composé de deux parties [245] : une première partie à grande longueur d'onde (bande à 600 nm) relative essentiellement à des régions cristallines qui donnent lieu à des interactions dites de type « H-aggrégat », et une deuxième partie à plus courtes longueurs d'onde (bandes à ≈ 520 nm et ≈ 553 nm) attribuée à des chaînes moins organisées qui forment des interactions intrachaines. Le ratio entre les bandes

d'absorption à ≈ 520 nm et ≈ 553 nm d'un exciton intrachaine est lié également à la quantité d'agrégats formés, la bande à ≈ 553 nm correspondant à une configuration plus cristalline que la bande à ≈ 519 nm. Une augmentation de la longueur de conjugaison, de l'ordre et du pourcentage de structures cristallines dans le film témoigne d'une structure morphologique de type microcristalline [246].

Dans le cadre de notre étude, la bande à 600 nm est bien mieux définie et plus intense sur le spectre d'absorption des P3HT les plus régioréguliers [18, 86]. Dans le cas des P3HT les plus régioréguliers, la présence majoritaire de la configuration HT-HT permet un empilement des chaînes beaucoup plus compact de type « π - π stacking », et donc un meilleur ordre des chaînes. Il est également intéressant de noter que, conformément aux résultats de la détermination de la régiorégularité obtenus par RMN et présentés dans le chapitre précédent, le P3HT AL01, qui possède une valeur de régiorégularité proche de celle des P3HT AL02 et BA02, présente une bande à 600 nm bien mieux définie que pour le P3HT BA01, pour lequel cette dernière est quasi inexistante. Pour le P3HT BA01, qui est très peu régiorégulier, le degré d'ordre du polymère est changé du fait d'un désordre au niveau de l'empilement des chaînes ce qui rend la bande à 600 nm quasi-inexistante [113].

On peut observer sur la Figure III 1 que le maximum d'absorption des P3HT les moins régioréguliers, AL01 et BA01, est décalé vers les courtes longueurs d'onde (maximum à 519 nm) par rapport aux P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02 (maximum à 553 nm). Du fait de la plus faible régiorégularité et donc d'un moins bon empilement des chaînes, les P3HT les moins régioréguliers présentent une longueur de conjugaison plus faible. Une diminution de la longueur de conjugaison entraîne une augmentation de la séparation entre les niveaux d'énergie et donc une diminution de la longueur d'onde d'absorption, ce qui est

vérifié sur les spectres reportés sur la Figure III 1. Pour le P3HT AL01, plus régiorégulier que le P3HT BA01, nous aurions pu nous attendre à un résultat similaire aux P3HT BA02 et AL02, c'est-à-dire avec un maximum d'absorption à 553 nm. On peut suggérer que la présence d'une double distribution de masse déterminée pour le P3HT AL01 réduit sa longueur de conjugaison, augmente le désordre spatial ce qui expliquerait que le maximum d'absorption soit observé à 519 et non à 553 nm.

En conclusion, les spectres UV-visible des P3HT étudiés dans le cadre de ce mémoire sont révélateurs de l'organisation des chaînes les unes par rapport aux autres et sont en bonne adéquation avec les valeurs de régiorégularité déterminées dans le chapitre précédent.

Les spectres d'émission de fluorescence des quatre P3HT sont reportés sur la Figure III 2, et révèlent d'importantes différences entre les quatre échantillons. Les spectres d'émission de fluorescence des P3HT BA01, AL01 et BA02 présentent une allure similaire avec un maximum d'émission à 724 nm, 705 nm et 703 nm respectivement, et un même épaulement vers 650 nm pour les trois échantillons. Cette émission, qui ne se décale pas en fonction du P3HT, est attribuée, comme la bande à 600 nm en spectroscopie UV-Visible, au bon empilement des chaînes, c'est-à-dire au « π - π stacking » [48]. A l'opposé, le spectre d'émission du P3HT AL02 présente une allure totalement différente par rapport aux trois autres P3HT, avec un maximum vers 690 nm.

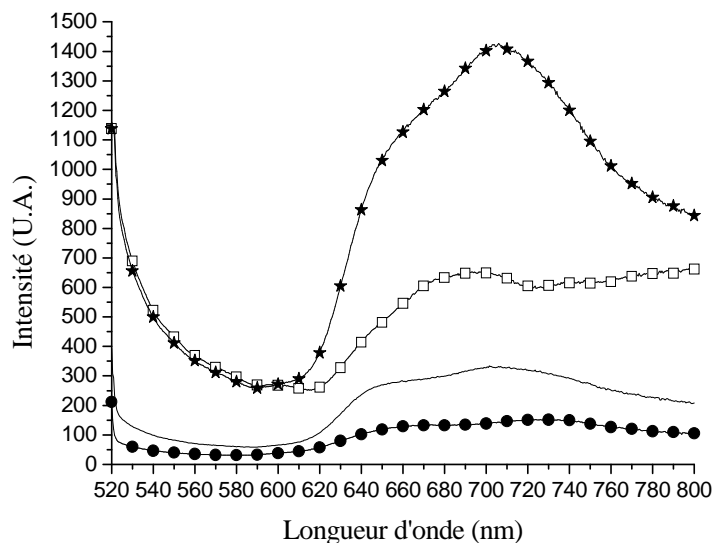


Figure III 2. Spectres d'émission de fluorescence des films de P3HT à $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$: - AL01, -□- AL02, -●- BA01 and -★- BA02.

On peut tout d'abord noter que l'intensité de fluorescence des deux P3HT les plus régioréguliers (AL02 et BA02) est plus grande que celle des P3HT moins régioréguliers (AL01 et BA01). Pour les polymères conjugués, le caractère unidirectionnel du système conjugué modifie fortement le comportement des charges le long des chaînes dans toutes les directions [247]. Tout d'abord, la chaîne polymère peut subir une réorganisation locale du système électron- π à proximité d'une charge ajoutée ce qui va localiser la charge dans un état bien précis, décrite alors comme un polaron. Ensuite, le mouvement des excitons est anisotrope. Or l'anisotropie affecte le transport et la séparation des charges après l'excitation photochimique. La photoluminescence d'un film de P3HT est alors liée à une décomposition des excitons intrachaines [248]. Les excitations intrachaines entraînent un emprisonnement et donc une décomposition des charges par photoluminescence. La régiorégularité du P3HT va alors avoir une incidence sur l'allure des spectres d'émission. En effet, dans un réseau lamellaire à deux dimensions bien organisé comme dans le cas d'un

P3HT très régiorégulier, les interactions entre les chaînes sont très fortes du fait d'une courte distance interchaîne. Une forte délocalisation des charges a alors lieu le long des lamelles [249, 250]. L'ensemble de ces résultats de la littérature explique pourquoi l'intensité de fluorescence des P3HT les plus régioréguliers est supérieure à celle des P3HT les moins régioréguliers.

Ensuite, nous avons aussi noté un décalage du maximum d'émission d'un P3HT à l'autre. Jiang et al ont précédemment observé un décalage vers les courtes longueurs d'onde du maximum de fluorescence d'un P3HT régiorégulier par rapport à un P3HT peu régiorégulier et attribué cette différence à un ordre plus grand de la structure lamellaire dans le cas du P3HT régiorégulier[249]. La planéité des chaînes les unes par rapport aux autres mène à une plus grande conjugaison avec moins de défauts ce qui explique, dans le cadre de notre étude, le décalage du maximum d'émission du P3HT BA01 (724 nm) au P3HT BA02 (703 nm) en passant par le P3HT AL01 (705 nm), c'est-à-dire du moins au plus régiorégulier.

Le P3HT AL02 présente un spectre d'émission différent de celui des autres P3HT. Il a la même régiorégularité que le P3HT BA02 mais diffère de ce dernier par son poids moléculaire : $90\,000\text{ g mol}^{-1}$ pour le P3HT AL02 et $26\,000\text{ g mol}^{-1}$ pour le P3HT BA02. Salleo et al ont montré qu'à plus haut poids moléculaire la longueur de conjugaison diminue du fait du désordre intramoléculaire des chaînes. Sous l'effet du désordre, des mouvements électroniques vers l'état fondamental sont observés. Ces mouvements entraînent un changement de conformation, d'une structure rigide et plane à l'état excité à une structure flexible à l'état fondamental [251]. C'est donc la raison pour laquelle le P3HT AL02 qui a un haut poids moléculaire, donc des chaînes longues et mal ordonnées les unes par rapport aux autres, a un spectre d'émission mal défini par rapport aux autres P3HT.

La Figure III 3 présente les spectres Raman entre 1200 et 1600 cm^{-1} des différents P3HT. Les spectres Raman donnent des informations sur la structuration des différents P3HT. Le spectre Raman typique d'un film de P3HT présente, entre autres, une bande à 1450 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=C symétrique du cycle thiophénique dans le plan et une bande à 1380 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-C du cycle [252]. Nous nous focalisons sur ces deux bandes puisqu'elles sont sensibles à la délocalisation du système électron- π (longueur de conjugaison) des molécules de P3HT [253, 254].

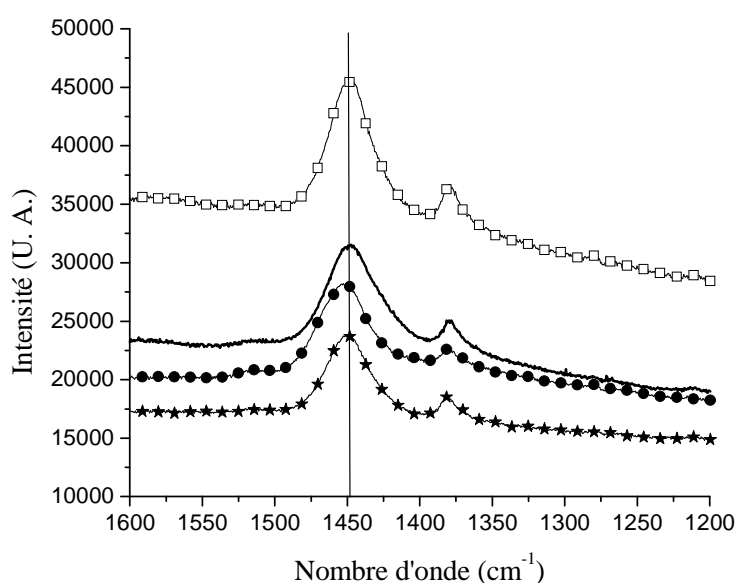


Figure III 3. Spectres Raman des différents P3HT : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 et -★- BA02.

Les spectres Raman des P3HT BA01, BA02, AL01 et AL02 présentent tous une bande à 1380 cm^{-1} , ainsi qu'une bande à 1451 cm^{-1} pour le P3HT BA01 alors qu'elle est observée à 1449 cm^{-1} pour les trois autres échantillons. Un décalage de la bande vers les faibles nombres d'onde indique une augmentation de la cristallinité du P3HT et une extension de la longueur de conjugaison le long du squelette du polymère [255], ce qui est conforme avec le résultat des caractérisations microstructurales que nous avons faites. La bande C=C

symétrique du cycle thiophénique du P3HT BA01 est en effet décalée vers les grands nombres d'onde (1451 cm^{-1}) alors que cette bande est observée à 1449 cm^{-1} pour les trois autres P3HT, parce qu'il est le moins régiorégulier.

Ces trois techniques d'analyse, spectroscopie UV-visible, émission de fluorescence et spectroscopie Raman, sont en bon accord avec la détermination de régiorégularité des P3HT que nous avons reportée au chapitre 2, et mettent en évidence la meilleure structuration et la meilleure organisation des chaînes dans le cas des P3HT les plus régioréguliers. Ces techniques d'analyse ont aussi donné des informations sur la longueur de conjugaison, et ont permis de mettre en évidence l'influence du poids moléculaire du P3HT.

Même si les spectres UV-visible donnent des informations sur la cristallinité des P3HT, une mesure plus quantitative de la cristallinité des P3HT peut être obtenue par DRX et par DSC. Les spectres DRX entre 4 et 8° en 2θ des différents P3HT sont reportés sur la Figure III 4.

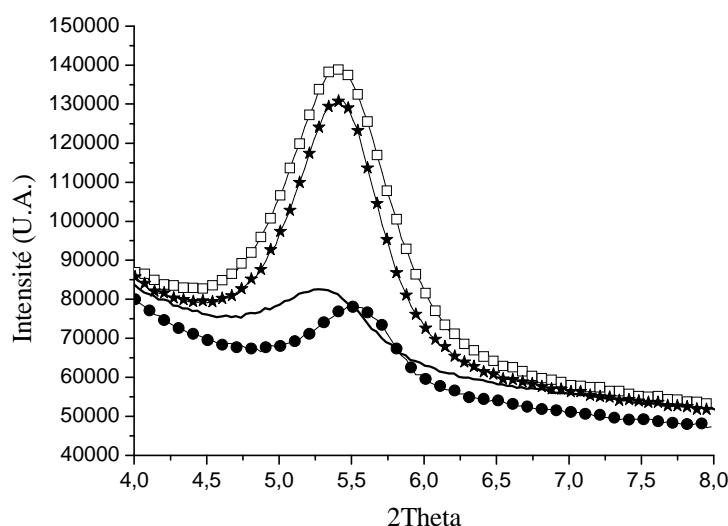


Figure III 4. Spectres DRX des différents P3HT : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 and -★- BA02.

Le pic à $\approx 5,3^\circ$, observé sur la figure ci-dessus, est caractéristique de l'empilement des chaînes de P3HT [256] et donne par conséquent des informations sur l'espace interchaîne. En effet, ce pic principal de diffraction, caractéristique de la raie (100), correspond à la structure lamellaire auto-organisée et bien ordonnée du polymère avec un espace interchaîne qui est formé par l'empilement parallèle des chaînes de polymère séparées par la chaîne alkyle [257]. Outre des informations sur la cristallinité du polymère, l'analyse DRX de cette raie de diffraction donne également des indications sur l'orientation des chaînes du polymère par rapport au substrat. Il existe en effet trois orientations cristallines possibles des chaînes de polymère par rapport au substrat représentées sur la Figure III 5. Par l'étude du pic à $\approx 5,3^\circ$, outre la cristallinité, on obtient également des informations sur l'orientation des chaînes de type « axe a », c'est-à-dire celle où les chaînes conjuguées sont parallèles au substrat et où le substituant alkyle est perpendiculaire au substrat (constante a).

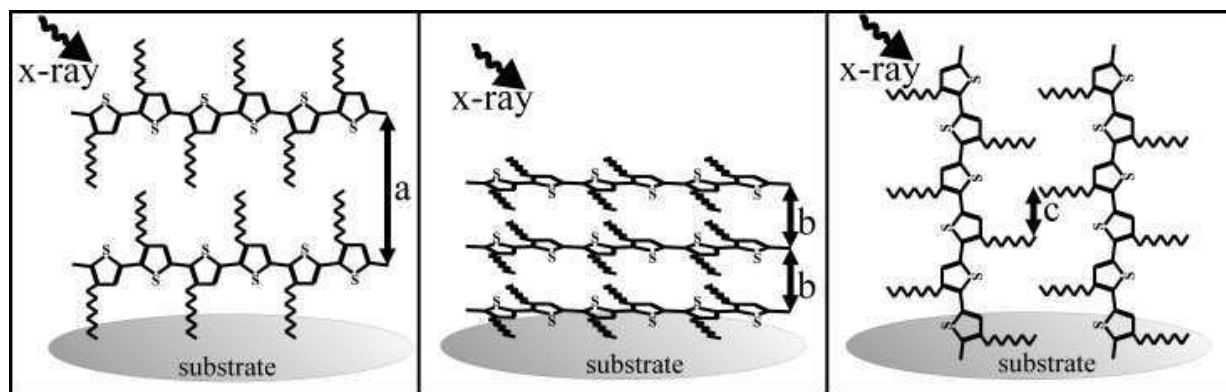


Figure III 5. Orientations cristallines possibles des chaînes de P3HT par rapport au substrat : de gauche à droite orientation de type « axe a », « axe b » et « axe c » [258].

Deux observations particulièrement intéressantes peuvent être faites sur la Figure III 4. Tout d'abord, l'intensité de la raie des deux P3HT AL02 et BA02 est bien plus intense que celle des deux P3HT AL01 et BA01. Ensuite, un décalage du maximum d'intensité en 2θ est

également observé. Le maximum d'intensité des P3HT AL01, AL02, BA01 et BA02 est à $5,3^\circ$, $5,4^\circ$, $5,5^\circ$ et $5,4^\circ$ respectivement.

Il est rapporté dans la littérature que l'intensité du pic à $\approx 5,3^\circ$ est proportionnelle au nombre de domaines de P3HT par unité de volume, c'est-à-dire à la cristallinité [258]. Les deux P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02, sont donc plus cristallins que les P3HT les moins régioréguliers, AL01 et BA01. Du fait du meilleur « π - π^* stacking » qui a précédemment été mis en évidence, un tel résultat n'est pas surprenant pour les P3HT BA02 et AL02. Par contre, on aurait pu s'attendre à une meilleure cristallinité pour le P3HT AL01 du fait de sa régiorégularité. Or il présente ici une cristallinité quasiment équivalente à celle du P3HT BA01. Ce résultat est attribué à l'orientation des chaînes par rapport au substrat, et non pas à sa régiorégularité. Tout en étant régiorégulier, le P3HT AL01 présente une faible intensité de son pic à $\approx 5,3^\circ$ car ses chaînes n'ont pas toutes une orientation de type « axe a » par rapport au substrat. La double distribution de masse du P3HT AL01 se traduit par une orientation des chaînes les unes par rapport aux autres plus irrégulières que dans le cas des P3HT AL02 et BA02.

Enfin, le poids moléculaire peut expliquer la différence de maximum d'intensité en 2θ du pic à $\approx 5,3^\circ$. Zen et al ont montré que l'empilement des chaînes, et donc l'espace interchaîne, est fonction du poids moléculaire [122]. Le P3HT AL01 étant particulier du fait de sa double distribution de masse, nous ne considérerons, dans un premier temps, que les trois autres P3HT pour comprendre l'évolution de la valeur de 2θ . La largeur à mi-hauteur du pic d'intensité de la raie (100) est utilisée pour comparer la distribution et l'orientation des domaines cristallins par rapport au substrat pour chaque P3HT. La largeur à mi-hauteur est de $1,54^\circ$ pour le P3HT AL02, $1,12^\circ$ pour le P3HT BA01 et $1,31^\circ$ pour le P3HT BA02. Plus la

largeur à mi-hauteur est grande, plus la distribution des domaines cristallins est large par rapport à la surface du substrat, et ce même si le composé considéré possède une forte cristallinité [259] ce qui va se traduire par un espace interchaîne plus grand et donc une valeur de 2θ plus petite [177, 256]. Du fait de sa faible largeur à mi-hauteur, le P3HT BA01 présente donc une distribution des domaines cristallins moins large que les deux autres P3HT (ce qui est confirmé par sa plus grande valeur de 2θ). La raie (100) des P3HT AL02 et BA02 a une largeur à mi-hauteur légèrement différente, mais une valeur de 2θ identique. Il y aurait donc une double influence du poids moléculaire et de la régiorégularité sur la raie (100). Le P3HT AL02 a une large distribution de domaines cristallins (bas 2θ) du fait d'un poids moléculaire élevé ($M_w = 90\,000\text{ g mol}^{-1}$) mais sa grande régiorégularité, qui engendre un espace interchaîne petit du fait d'un bon « π - π^* stacking », augmente la valeur de 2θ . Nous allons terminer par l'analyse du P3HT AL01, dont la valeur de la largeur à mi-hauteur de la raie (100) est de $1,32^\circ$. Cette valeur est inférieure à celle du P3HT AL02 ($1,54^\circ$), mais sa valeur 2θ est plus faible. Cette différence pourrait être attribuée à la double distribution du P3HT AL01, le mélange de chaînes de faible ($M_w = 36\,000\text{ g mol}^{-1}$) et haut poids moléculaire ($M_w = 106\,000\text{ g mol}^{-1}$) entraînant un plus grand espace interchaîne du fait de la présence aléatoire de chaque masse.

Pour quantifier la cristallinité des P3HT, une analyse en DSC a été réalisée (Figure III 6). L'analyse DSC au cours de l'étape de refroidissement (après la première montée en température) montre que les taux de cristallinité des P3HT sont de 17 %, 22 %, 16 % et 14 % pour le P3HT AL02, le P3HT BA02, le P3HT AL01 et le P3HT BA01 respectivement.

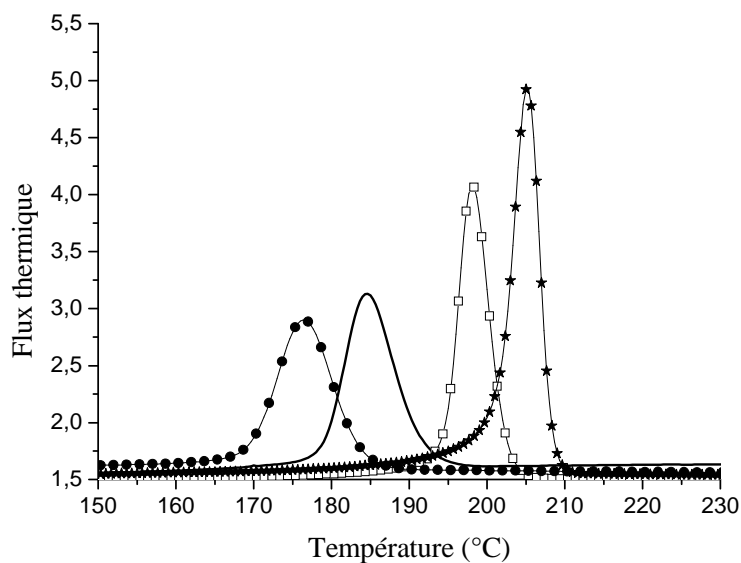


Figure III 6. Analyse DSC des quatre P3HT - pic de cristallisation au cours du cycle de refroidissement : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 et -★- BA02.

Ce résultat montre que la cristallinité du P3HT augmente avec sa régiorégularité du fait d'un meilleur « π - π^* stacking ». Une relation linéaire entre le taux de cristallinité et la régiorégularité est observée pour les P3HT AL02, AL01 et BA01 (Figure III 7). Par contre, le P3HT BA02 est bien plus cristallin que ce qui est attendu par la relation linéaire. A régiorégularité quasi équivalente avec le P3HT AL02, le P3HT BA02, du fait de son plus faible poids moléculaire ($M_w = 26\,000\text{ g mol}^{-1}$) par rapport au P3HT AL02 ($M_w = 90\,000\text{ g mol}^{-1}$), possède des chaînes très courtes donc bien plus mobiles sous l'effet de la température ce qui va favoriser la formation de domaines hautement cristallins.

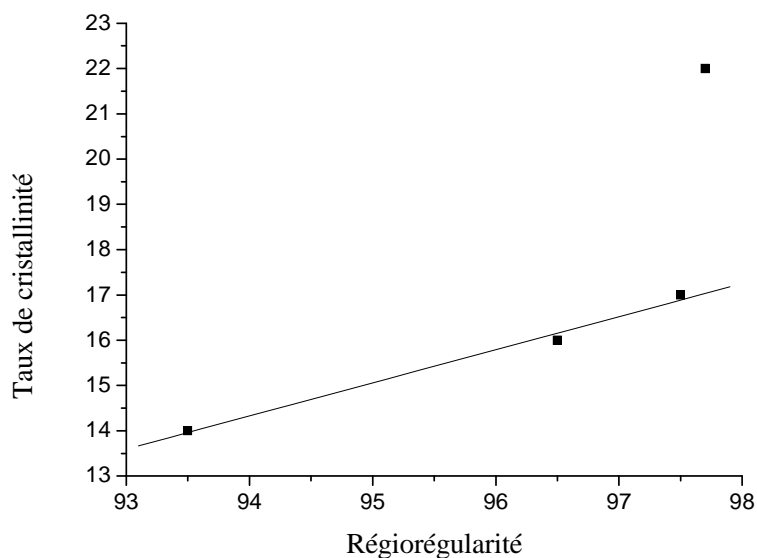


Figure III 7. Relation entre le taux de cristallinité et la régiorégularité des P3HT.

Nous pouvons aussi noter sur la Figure III 8 que la température de fusion du polymère diminue avec la régiorégularité : $\approx 236^{\circ}\text{C}$ pour les P3HT BA02 (97,7%) et P3HT AL02 (97,5%), 224°C pour le P3HT AL01 (96,5%) et 215°C pour le P3HT BA01 (93,5%). La température de fusion élevée ainsi que le faible intervalle dans la transition de phase (c'est-à-dire l'écart entre la température de fusion et celle de cristallisation) pour les P3HT régioréguliers sont deux indicateurs d'une cristallinité élevée, ces deux valeurs étant principalement déterminées par le degré de régiorégularité du P3HT [260].

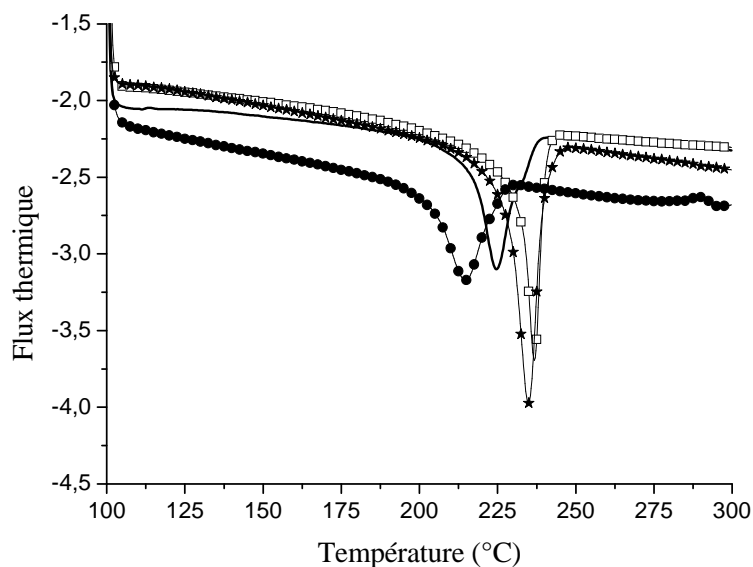


Figure III 8. Analyse DSC des quatre P3HT au cours du premier cycle de chauffage : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 et -★- BA02.

En conclusion, les analyses DRX et DSC ont permis de mettre en évidence la plus grande cristallinité des P3HT les plus régioréguliers. Ces techniques analytiques ont aussi permis de caractériser l'architecture macromoléculaire qui dépend du poids moléculaire et de la régiorégularité du P3HT.

2 Effet sur le transfert de charge

L'analyse RPE des différents P3HT avant irradiation et sans illumination à température ambiante montre la présence pour chaque P3HT d'une espèce paramagnétique stable (Figure III 9).

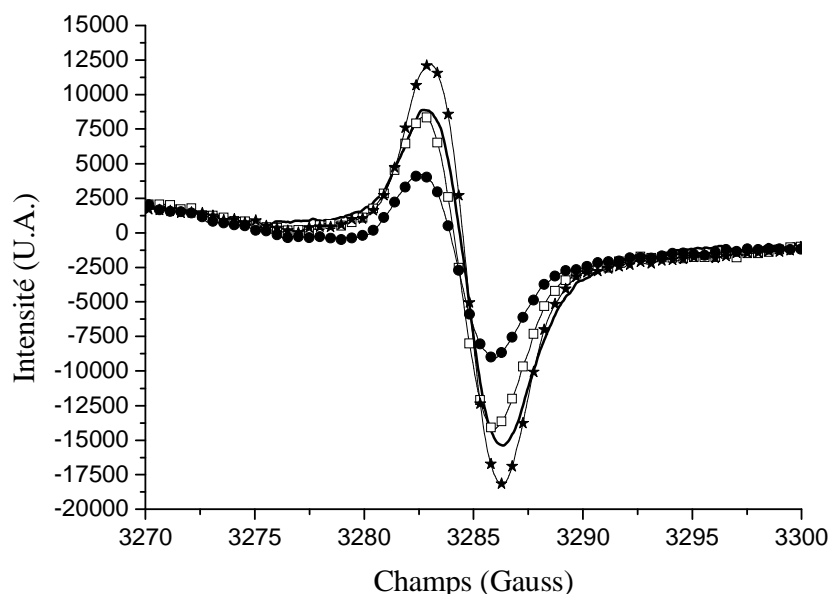


Figure III 9. Analyse RPE des différents P3HT à T_{amb} à l'obscurité : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 et -★- BA02.

La Figure III 9 montre le signal RPE des P3HT et met en évidence la présence d'une espèce paramagnétique stable à température ambiante et à l'obscurité, espèce qui a déjà été observée auparavant par d'autres groupes [261-264]. Ce signal a été attribué au polaron positif $P3HT^+$, et serait généré lors de la synthèse du polymère, être révélateur de la présence d'impuretés et/ou être consécutif à un transfert de charge avec l'oxygène atmosphérique [265].

Dans le cadre de cette étude, une comparaison rigoureuse de l'intensité du signal RPE d'un P3HT à l'autre n'est pas possible car l'épaisseur des échantillons analysés n'est pas maîtrisée. Pour des raisons pratiques, le dépôt de films de P3HT est effectué sur la paroi intérieure du tube d'analyse RPE, plongé dans une solution de P3HT. On peut seulement

affirmer que cette espèce paramagnétique est présente pour chaque P3HT, quelles que soient ses caractéristiques

II. Impact de la microstructure du P3HT sur sa stabilité photochimique

1 Evolution des propriétés optiques

De manière à suivre l'évolution des propriétés optiques (Figure III 10), les spectres UV-visible des différents films de P3HT sont enregistrés à différents temps d'irradiation en condition de photooxydation (irradiation en présence d'oxygène).

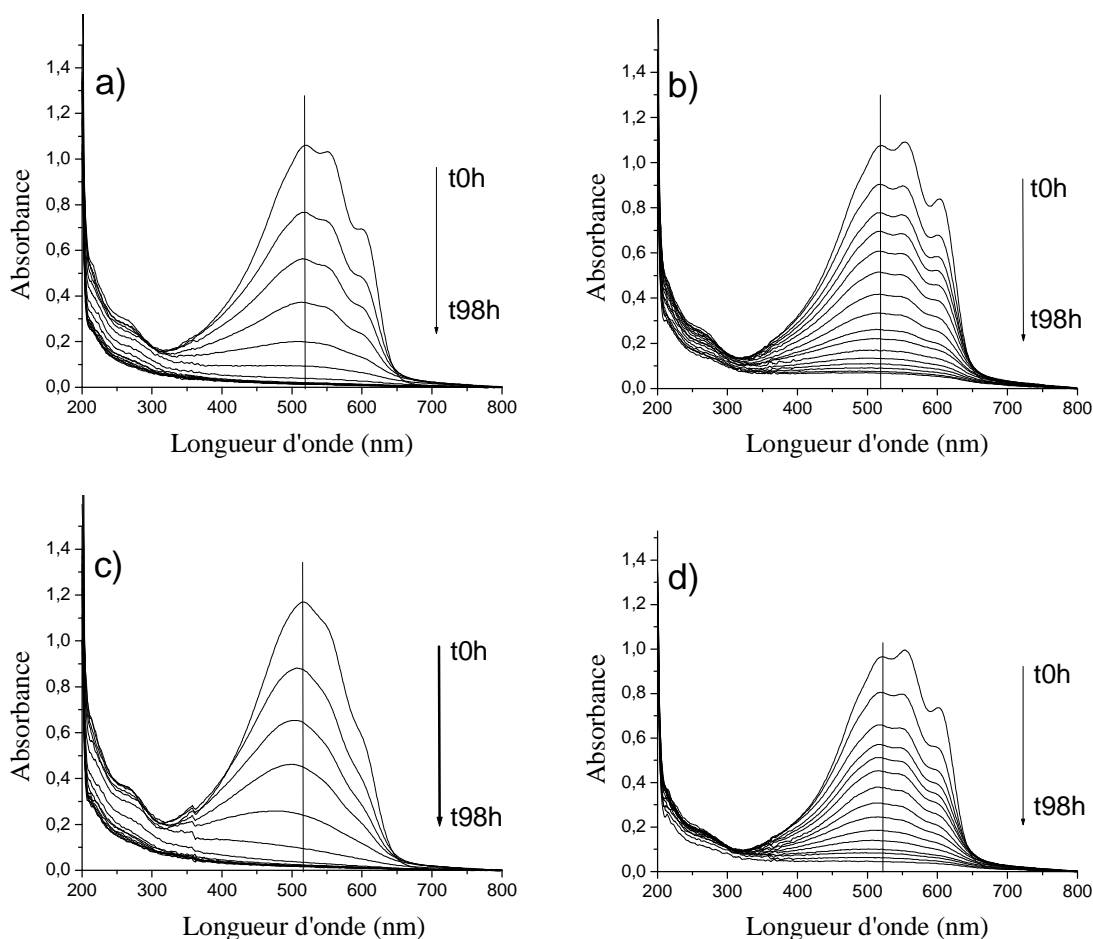


Figure III 10. Evolution des spectres UV-visible des différents films de P3HT au cours d'une photooxydation, de 0 à 98h, dans une enceinte SEPAP à $\lambda > 300$ nm et à 60°C : (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 and (d) BA02.

Une diminution continue de l'absorption des différents films de P3HT est observée au cours de l'irradiation. Cette diminution est due à la réduction de la longueur de conjugaison qui provoque la photodécoloration du polymère [142].

La Figure III 10 montre que le maximum d'absorption du P3HT BA01 se décale progressivement vers les courtes longueurs d'onde au cours de l'irradiation. Par contre, aucun décalage significatif n'est observé au cours de l'irradiation pour les P3HT AL01, AL02 et BA02, et ce jusqu'à disparition complète de la bande d'absorption. Cette différence, que nous pouvons relier à la régiorégularité, peut être expliquée par des résultats obtenus par Hintz et al suggérant que la fragmentation du système π -conjugué d'un P3HT peu régiorégulier serait aléatoire [266]. Cette fragmentation produirait une distribution aléatoire des fragments π -conjugués réduisant ainsi la longueur de conjugaison au fur et à mesure de la photodégradation. Pour les composés P3HT très régioréguliers, la photooxydation interviendrait essentiellement en bout de chaînes du polymère ; ainsi le décalage ne pourrait être observé que lorsque l'absorption ne serait plus qu'à 10% de sa valeur initiale [266]. Notons que cette conclusion de Hintz et al ne fait pas intervenir le poids moléculaire du P3HT qui détermine pourtant le nombre de bouts de chaîne du polymère.

La Figure III 10 montre également que, pour les P3HT les plus régioréguliers, la bande du π - π^* stacking à 600 nm est encore observable après une longue durée d'irradiation, bien qu'elle soit moins bien prononcée quand le degré de conversion augmente. Ce résultat indique que le processus photooxydatif n'altère pas complètement l'ordre interchaîne au niveau des domaines microcristallins du P3HT.

L'évolution de la concentration en unités thiophène au cours de l'irradiation a donc été évaluée selon la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon c \ell$$

avec ℓ = épaisseur de l'échantillon

c = concentration en thiophène

ε = coefficient d'extinction molaire du thiophène $\varepsilon = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [165].

La Figure III 11 montre donc le tracé de $c(\text{thiophène}) = f(t)$.

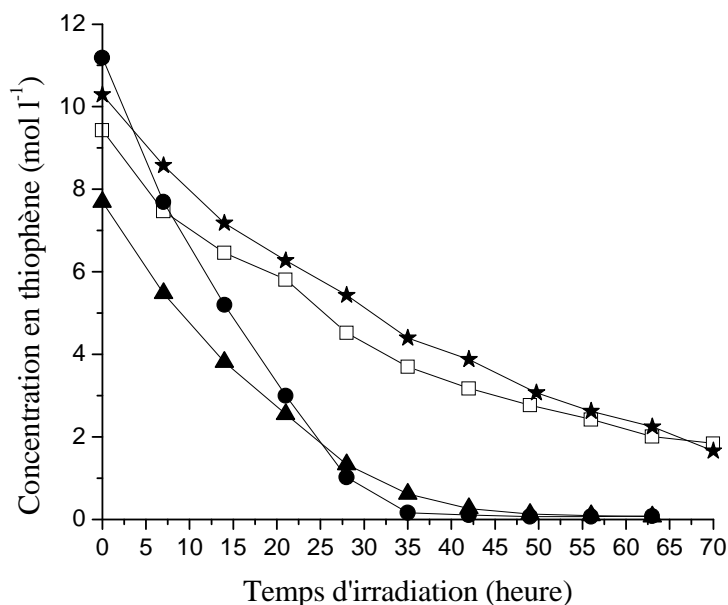


Figure III 11. Comparaison des cinétiques UV-visible (diminution de la concentration) au cours de l'irradiation des différents P3HT : -▲- AL01, -□- AL02, -●- BA01 and -★- BA02.

Il apparaît sur la Figure III 11 que la vitesse de dégradation des P3HT dépend de leur régiorégularité. Les P3HT régioréguliers, AL02 et BA02 apparaissent comme étant plus stables que les P3HT peu régioréguliers, AL01 et BA01. Comme la concentration décroît linéairement durant la phase initiale de la photodégradation, nous avons alors déterminé la vitesse de photodégradation initiale de chaque P3HT. Les vitesses de photooxydation ($\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$) des quatre P3HT sont reportées dans le Tableau III 1.

	BA02	AL02	AL01	BA01
Vitesse de photooxydation ($\times 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	$0,16 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$

Tableau III 1. Vitesses de photooxydation (irradiation en présence d'oxygène) des quatre P3HT.

Les résultats reportés dans le Tableau III 1 montrent que la régiorégularité du P3HT a une incidence majeure sur sa vitesse de photooxydation. Les deux P3HT régioréguliers,

AL02 et BA02 (RR≈98%), sont en effet photooxydés à une vitesse similaire et sont les P3HT les plus photostables. Le P3HT AL01 (RR =96,5%) est photooxydé environ 1,4 fois plus vite et le P3HT BA01 (RR=93,5%) environ 2,8 fois plus vite. Pour confirmer cette influence, la vitesse de photooxydation initiale des quatre P3HT a été tracée en fonction de la régiorégularité sur la Figure III 12.

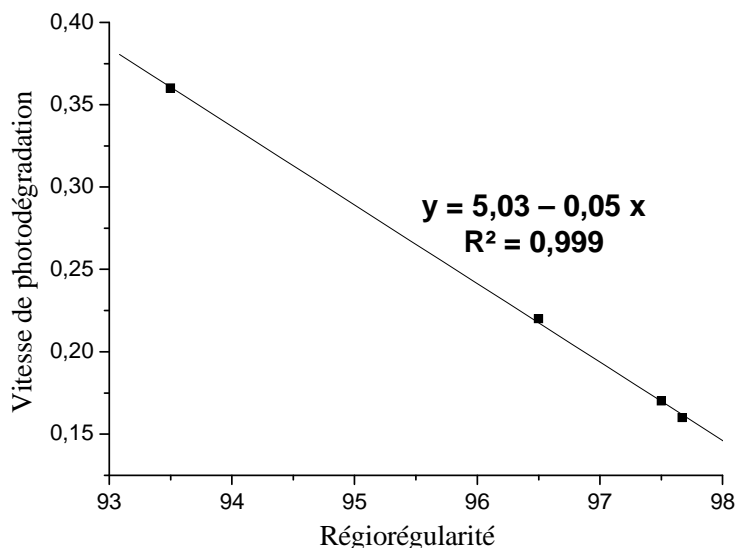


Figure III 12. Relation entre la régiorégularité et la vitesse de photooxydation des P3HT.

La linéarité observée sur la Figure III 12 confirme l'impact de la régiorégularité sur la vitesse de photooxydation. Ces résultats sont en accord avec des résultats obtenus précédemment par Hintz et al qui avaient comparé un P3HT régiorégulier (RR = 95 %) et un P3HT amorphe. Ces auteurs avaient obtenu un facteur 5 entre les vitesses de photodégradation de ces deux P3HT [165]. Hintz et al avaient alors suggéré que l'influence de la régiorégularité sur la vitesse de photodégradation pourrait être liée à une plus grande capacité du P3HT amorphe à peupler l'état triplet, qui aurait une durée de vie longue pour les P3HT régio-aléatoires et par conséquent une plus grande probabilité à sensibiliser l'oxygène singulet [165], oxygène singulet qui provoquerait alors l'oxydation du P3HT. Une telle explication ne peut être retenue puisque Manceau et al ont prouvé que les films de P3HT ne sont pas attaqués par l'oxygène singulet [19]. Dans la partie II.5., nous proposerons une autre interprétation de l'effet de la régiorégularité du P3HT sur sa vitesse de photooxydation.

Nous avons aussi étudié l'effet de la régiorégularité du P3HT sur sa vitesse de photodégradation lors d'une irradiation en absence d'oxygène (photolyse). Il a été montré que

l'irradiation en absence d'oxygène met aussi en jeu un processus radicalaire [20]. Il est donc intéressant de comparer les vitesses de dégradation des quatre échantillons qui sont reportées dans le Tableau III 2.

	BA02	AL02	AL01	BA01
Vitesse de photolyse ($\times 10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	$0,69 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,1$

Tableau III 2. Vitesses de photolyse (irradiation en absence d'oxygène) des quatre dépôts de P3HT.

Ces résultats indiquent que la régiorégularité joue le même rôle en photolyse qu'en photooxydation. En effet, les vitesses de photolyse des deux P3HT régioréguliers, AL02 et BA02, sont similaires. La vitesse de photolyse du P3HT BA01 est deux fois plus rapide que celle des P3HT les plus régioréguliers, tandis que la vitesse de photolyse du P3HT AL01 est intermédiaire entre celle du P3HT BA01 et celle des P3HT BA02 et AL02. Comme en photooxydation, il existe une relation linéaire entre la régiorégularité et la vitesse de photolyse comme cela peut être observé sur la Figure III 13.

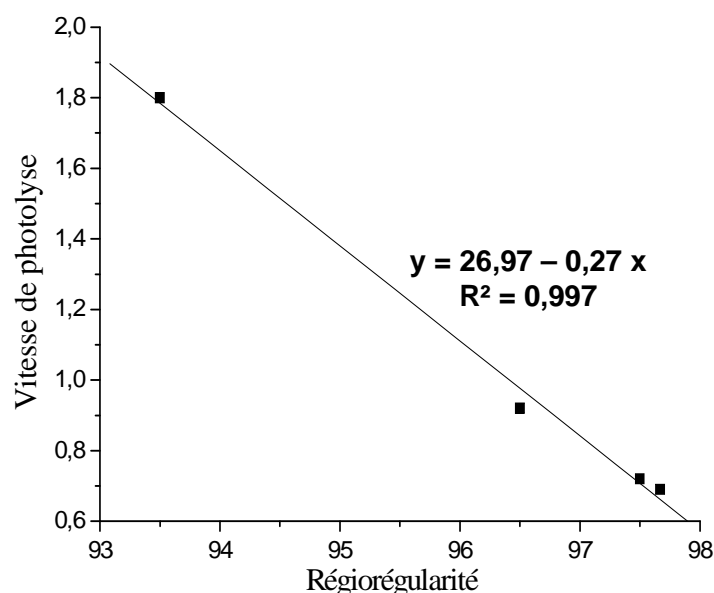


Figure III 13. Relation entre la régiorégularité et la vitesse de photolyse des quatre P3HT.

Dans les deux conditions d'irradiation, la relation linéaire qui existe entre la régiorégularité et la vitesse de photodégradation confirme que le poids moléculaire n'a pas d'influence sur la photostabilité. En effet, les P3HT AL02 et BA02 ont des poids moléculaires très différents (90 000 et 26 000 g mol⁻¹ respectivement) et pourtant la même vitesse de dégradation. Comme nous l'avons mentionné précédemment, Hintz et al ont suggéré que la photooxydation interviendrait en bout de chaîne [266]. Étonnamment, les résultats que nous avons obtenus indiquent qu'augmenter le nombre de bouts de chaîne ne se traduit pas par une plus grande instabilité photochimique.

En conclusion, nous avons mis en évidence, dans ce paragraphe, l'effet de la régiorégularité du P3HT sur la photostabilité. Il s'agit maintenant de comprendre pourquoi un P3HT régiorégulier est plus stable qu'un P3HT moins régiorégulier ; c'est-à-dire quels paramètres liés à la régiorégularité peuvent avoir un impact sur la vitesse de photodégradation.

2 Evolution de l'architecture macromoléculaire

La spectroscopie Raman est une technique analytique qui permet de suivre l'arrangement des chaînes macromoléculaires et la cristallinité du P3HT au cours du vieillissement (Figure III 14).

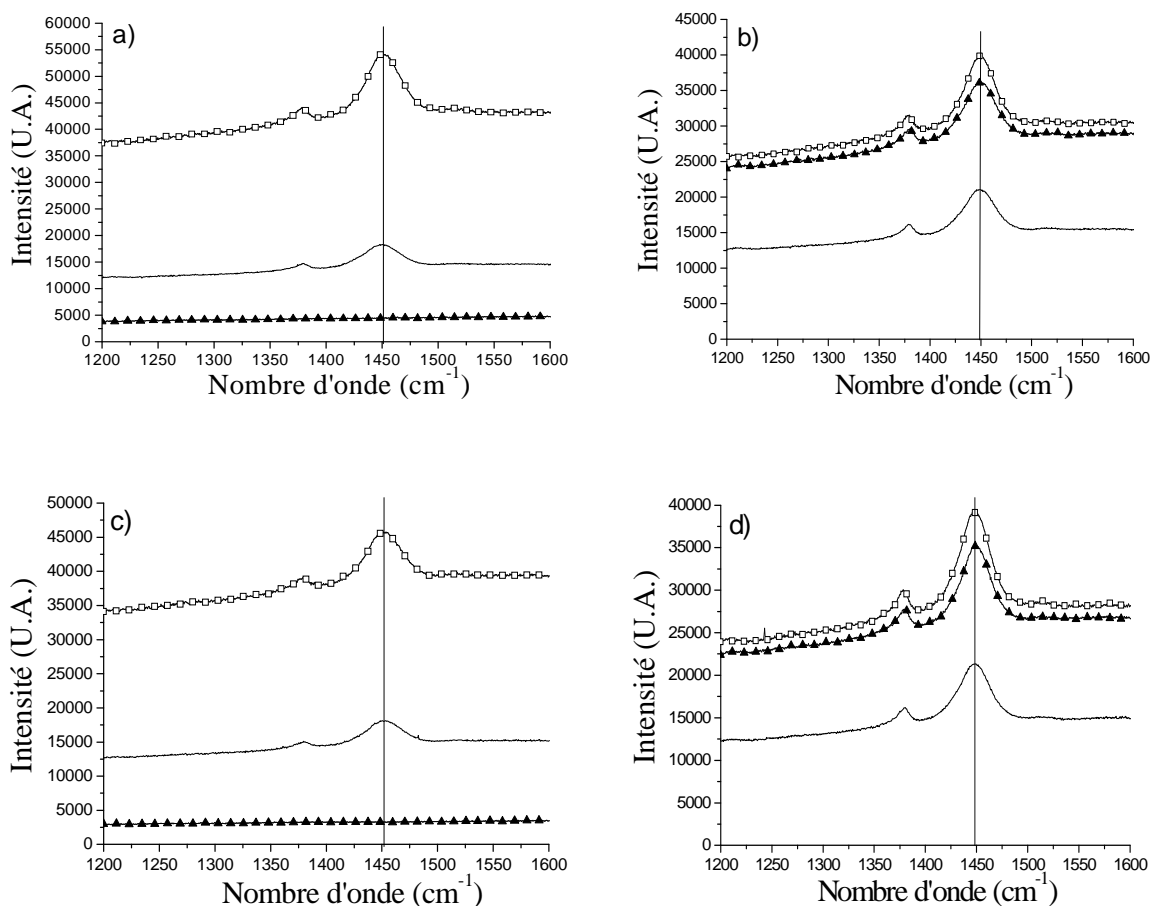


Figure III 14. Evolution des spectres Raman au cours de la photooxydation à (-) 0h, (-□-) 20h et (-▲-) 40h : (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 et (d) BA02.

Pour chaque P3HT, la Figure III 14 montre qu'aucun décalage du pic caractéristique de la liaison C=C à 1450 cm^{-1} n'intervient au cours du vieillissement. Par contre, la Figure III 14 montre que les P3HT les moins régioréguliers, AL01 et BA01, n'ont plus de signal Raman dès 40h de photooxydation contrairement aux P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02.

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics caractéristiques du P3HT à 1450 cm^{-1} (liaison C=C du cycle thiophénique) et à 1380 cm^{-1} (liaison C-C du cycle thiophénique) au cours de l'irradiation. Le Tableau III 3 indique l'intensité de ces deux pics pour les quatre P3HT à différents temps d'irradiation.

		Intensité de la bande à 1450 cm ⁻¹ (U.A.)	Intensité de la bande à 1380 cm ⁻¹ (U.A.)
AL01	0h	3650	900
	20h	11200	1700
AL02	0h	5600	1400
	20h	9400	2000
	40h	7300	1750
BA01	0h	2850	500
	20h	6450	1100
BA02	0h	6450	1500
	20h	11050	2400
	40h	8450	1800

Tableau III 3. Intensité des pics Raman à 1450 cm⁻¹ (liaison C=C du cycle thiophénique) et à 1380 cm⁻¹ (liaison C-C du cycle thiophénique) à différents temps d'irradiation.

Pour tous les P3HT, une augmentation de l'intensité des deux pics est observée au bout de 20 heures de vieillissement, suggérant une ré-organisation du P3HT dans un premier temps, bien que parallèlement le pic à 1450 cm⁻¹ ne se décale pas au cours de l'irradiation [267]. Puis l'intensité des pics diminue après 40 heures de vieillissement, voire devient nulle pour les P3HT moins régioréguliers, ce qui traduit une désorganisation du film pour des durées d'irradiation importantes en accord avec la diminution de l'absorbance UV-visible précédemment observée.

Une analyse complémentaire en DRX a été effectuée pour confirmer ce résultat. La Figure III 15 montre les spectres DRX des différents P3HT avant irradiation (a) et après 40 heures de photooxydation (b).

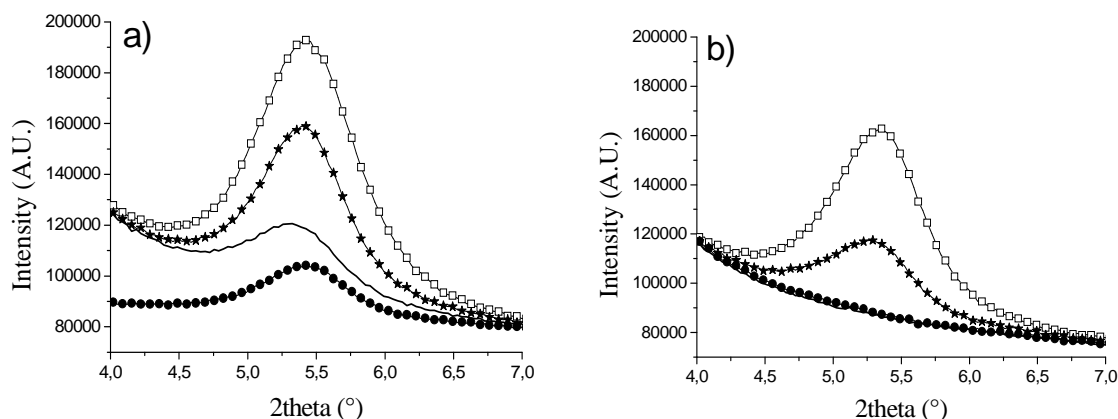


Figure III 15. Spectres DRX des films de P3HT : (a) avant irradiation, et (b) après 40 heures d'irradiation en SEPAP à $\lambda > 300$ nm et 60°C : - AL01, -□- AL02, -●- BA01 and -★- BA02.

L'analyse DRX confirme qu'après 40 heures d'irradiation, la cristallinité des P3HT les moins régioréguliers, AL01 et BA01, est nulle alors que les P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02, conservent 75 à 80 % de leur cristallinité initiale.

Dans tous les cas, l'irradiation provoque une diminution progressive de la cristallinité de l'échantillon, ce qui signifie que la photodégradation altère l'ordre des chaînes au fur et à mesure de l'avancement du processus de photooxydation.

3 Evolution de l'émission de fluorescence et effet de la longueur d'onde d'irradiation

Nous avons ensuite suivi l'évolution de l'émission de fluorescence des quatre P3HT. Rappelons que nous avons précédemment montré que l'émission de fluorescence des P3HT les moins régioréguliers est plus faible que celle des P3HT les plus régioréguliers. La Figure III 16 présente les spectres d'émission de fluorescence de chaque P3HT avant irradiation et après 7h et 14h de photooxydation.

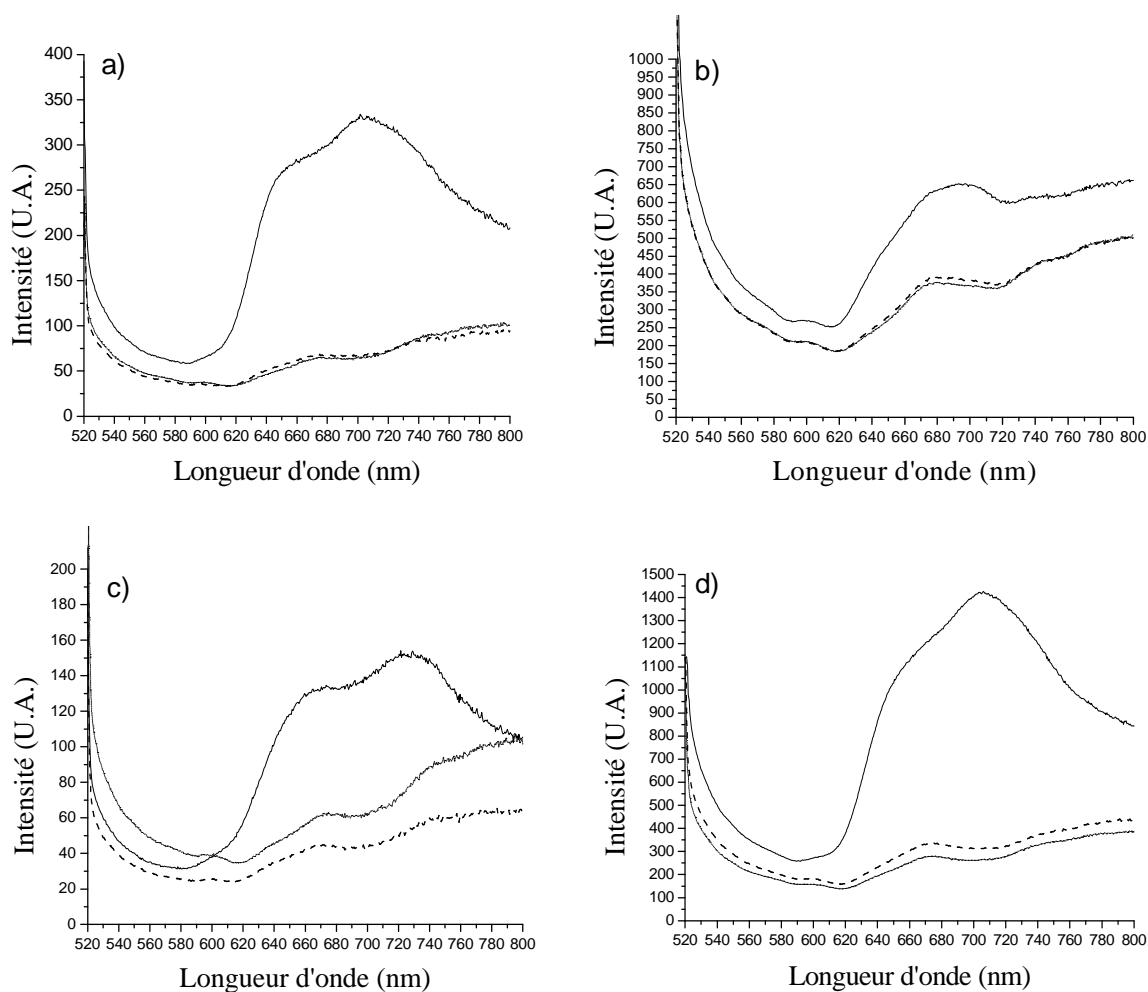


Figure III 16. Emission de fluorescence des films de P3HT (absorbance initiale ≈ 1 -1.2) avant irradiation (trait plein) et après photooxydation en enceinte SEPAP 12/24 pendant 7 h (tiret) et pendant 14 h (pointillé) : (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 and (d) BA02.

Après une courte durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12/24 à 60°C (7 heures), l'émission de fluorescence est nulle pour les quatre P3HT. Comme le montre la Figure III 17, la fluorescence diminue considérablement plus vite que l'absorbance UV-visible.

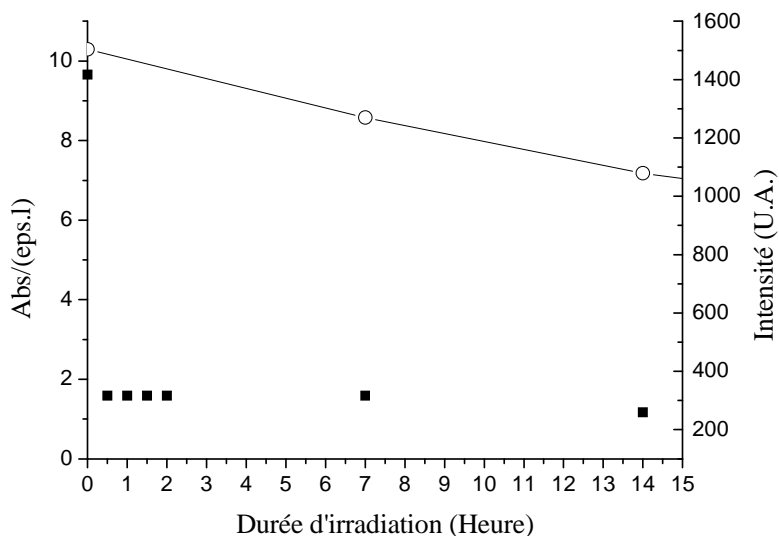


Figure III 17. Evolution de l'absorption UV-visible (○) et de l'émission de fluorescence (■) du P3HT BA02 pendant la photooxydation en enceinte SEPAP 12/24.

Par conséquent, le rendement quantique de fluorescence (Φ_f), qui est défini par le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, décroît rapidement au cours du vieillissement. Cette diminution signifie que, même après une très courte durée d'irradiation, l'état singulet du P3HT (S1) ne se relaxe pas *via* la fluorescence. La relaxation de l'état singulet S1 pourrait se faire *via* une interaction avec des espèces générées par le processus de photooxydation, c'est à dire qu'il existerait un transfert de charge du P3HT vers les produits d'oxydation formés lors du processus de photodégradation. Chambon et al ont mis en évidence ce processus lors de l'étude de la photooxydation du MDMO-PPV. Il a en effet été montré que les photoproduits formés lors de l'irradiation du MDMO-PPV désactivaient l'état singulet du MDMO-PPV en acceptant un électron et donc en augmentant ainsi le transfert de charge photo-induit [268]. Nous proposons donc que ce même type de processus intervienne dans le cas du P3HT. Nous verrons par la suite que la quantité de produits d'oxydation détectée par spectroscopie IR après 7h de photooxydation est infime.

En conclusion, le transfert de charge efficace qui intervient entre le P3HT et un produit d'oxydation à un très faible degré de conversion peut être extrêmement préjudiciable pour le processus photovoltaïque puisque ce transfert peut se faire aux dépens du PC₆₀BM. La fluorescence se révèle donc être un outil extrêmement sensible pour détecter

l'oxydation du P3HT (inobservable à très faible degré d'avancement par spectroscopie UV-visible et IR).

Pour étudier l'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la vitesse de photooxydation du P3HT, et incidemment effectuer un suivi cinétique de l'émission de fluorescence, des films de P3HT ont été irradiés avec un monochromateur : dans le domaine UV à 365 nm, et dans le domaine visible à 540 nm, valeur voisine du maximum d'absorption du polymère. Dans les deux cas, aucune modification du spectre UV-visible n'a été mise en évidence durant la durée d'irradiation. Par contre, une rapide diminution de la fluorescence a été observée (Figure III 18).

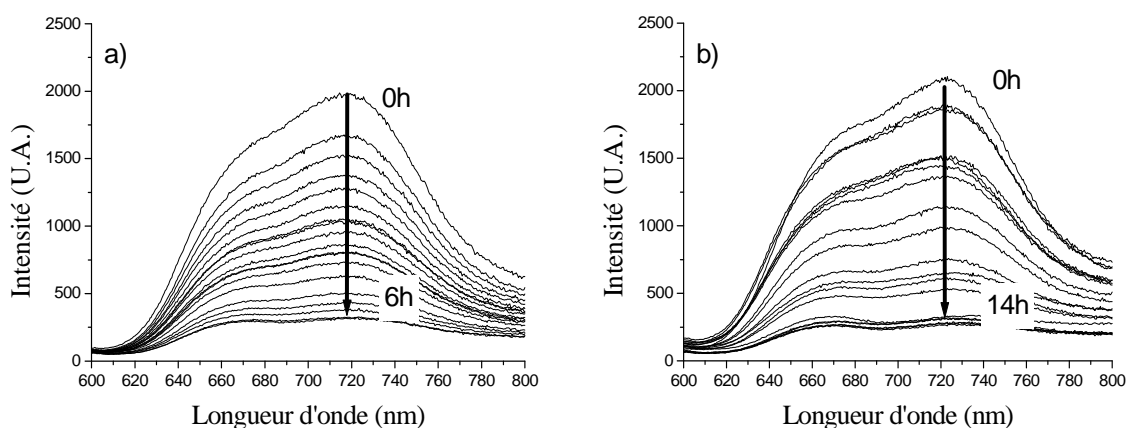


Figure III 18. Evolution de la fluorescence au cours d'une irradiation monochromatique à 365 nm (a) et à 540 nm (b).

La diminution linéaire de la fluorescence au cours de l'irradiation nous a permis de déterminer l'évolution du rendement de fluorescence Φ_f . La diminution de Φ_f est 4 fois plus rapide lors de l'irradiation à 365 nm qu'à 540 nm, ce qui signifie que les photons de plus courte longueur d'onde du spectre solaire sont les plus néfastes pour le P3HT. Un résultat similaire avait été trouvé par Hintz et al, résultat basé sur l'évolution du spectre UV-visible du P3HT c'est à dire à un plus haut degré d'avancement de la réaction de photooxydation du P3HT [165].

Il nous est alors apparu particulièrement intéressant de comparer la vitesse de photooxydation du P3HT dans deux enceintes de vieillissement artificiel accéléré. Comme indiqué dans le tableau ci-dessous, l'enceinte SEPAP 12/24 classiquement utilisée au

laboratoire pour étudier la dégradation des polymères en condition de vieillissement artificiel accéléré est déficitaire en photons visible par rapport à la lumière solaire et par rapport à une enceinte AM 1.5 (par exemple l'enceinte SUNTEST), classiquement utilisée pour étudier le vieillissement des cellules solaires.

	$I_o (\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{nm}^{-1})$			$I_a (\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{nm}^{-1})$		
	$300 < \lambda < 400 \text{ nm}$	$400 < \lambda < 750 \text{ nm}$	total	$300 < \lambda < 400 \text{ nm}$	$400 < \lambda < 750 \text{ nm}$	total
SEPAP	135	388	523	66	305	371
Suntest	129	1629	1758	61	1164	1225
Lumière Solaire (Clermont-Ferrand)	150	1465	1615	-	-	-

Tableau III 4. Répartition spectrale de la lumière solaire, et des photons émis dans l'enceinte SEPAP 12/24 à 60°C et dans l'enceinte SUNTEST à 60°C. Intensité lumineuse absorbée par le film de P3HT (I_a) dans les deux conditions d'irradiation.

Dans les deux conditions d'irradiation, nous avons aussi déterminé le nombre de photons absorbés par le film de P3HT, nombre de photon total ainsi que le nombre de photons absorbés dans le domaine UV et visible. Signalons tout d'abord que l'évolution des spectres UV-visible et IR est analogue dans les dispositifs de photovieillissement. La vitesse initiale de photooxydation du P3HT qui a été déterminée dans les deux enceintes de photovieillissement est reportée dans le Tableau III 5.

		SEPAP	Suntest
Vitesse de dégradation ($\times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)		0,7	0,52
$\frac{v}{I_a^{1/2}} (\times 10^{-6})$	$\lambda(\text{Global})$	1	0,4
$\frac{v}{I_a^{1/2}} (\times 10^{-6})$	$\lambda(\text{UV})$	2,4	1,8

Tableau III 5. Vitesse de photooxydation du P3HT dans deux dispositifs de vieillissement artificiel accéléré. Vitesse de photooxydation rapportée au nombre total de photons absorbés, et au nombre de photons absorbés dans le domaine UV et visible

On sait que la vitesse de photodégradation d'un polymère peut être reliée à l'intensité lumineuse absorbée par l'équation :

$$v = \phi (I_a)^n,$$

où n est égal à 1 pour un processus purement photochimique et 0,5 pour un processus photooxydatif [269].

Les résultats reportés sur le Tableau III 5 confirment la non équivalence des photons respectivement UV et visible sur la photostabilité du P3HT. Si on tient compte de la quantité totale de photons absorbés, le rapport $\frac{\nu}{I_a^{1/2}}$ est 2,5 fois plus important dans l'enceinte SEPAP par rapport à l'enceinte SUNTEST. Par contre, si on rapporte la vitesse aux seuls photons UV absorbés, ce rapport est seulement de 1,3, sachant que le nombre de photons UV absorbés dans les deux dispositifs est voisin : 66 en enceinte SEPAP et 61 en enceinte SUNTEST.

Pour expliquer le fait que l'absorption des photons UV n'a pas le même effet que celle des photons visible, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle deux états excités sont mis en jeu sous irradiation polychromatique. L'état excité de haute énergie, correspondant à l'absorption des photons UV par l'unité de répétition thiophène, serait dissociatif et conduirait à la formation de radicaux amorçant l'oxydation du polymère ; l'état excité de plus basse énergie, correspondant à l'absorption des photons du domaine visible par la bande de délocalisation des électrons π serait non dissociatif et se désactiverait notamment par émission de fluorescence.

Ces résultats expérimentaux montrent qu'utiliser dans l'encapsulation un filtre UV coupant tous les photons inférieurs à 400 nm va être synonyme d'un gain de photostabilité pour le P3HT. Il est aussi indispensable, lors de la préparation de dispositifs, de les protéger des photons de la région UV du spectre solaire.

4 Evolution du transfert de charge

Des analyses RPE ont été ensuite effectuées pour prouver la formation du radical cation $\text{P3HT}^{\bullet+}$ sous irradiation. Rappelons que l'analyse RPE des différents P3HT avant vieillissement a montré la présence d'un radical stable à température ambiante à l'obscurité. Ces échantillons ont été irradiés en condition de photooxydation dans l'enceinte SEPAP 12/24 pendant 7 heures. La Figure III 19 (P3HT AL01) montre que le signal RPE de l'échantillon vieilli 7 heures en enceinte SEPAP 12/24 est beaucoup plus intense que celui de l'échantillon

non vieilli dans les mêmes conditions de mesure, confirmant ainsi l'hypothèse émise d'après l'analyse de l'évolution de fluorescence.

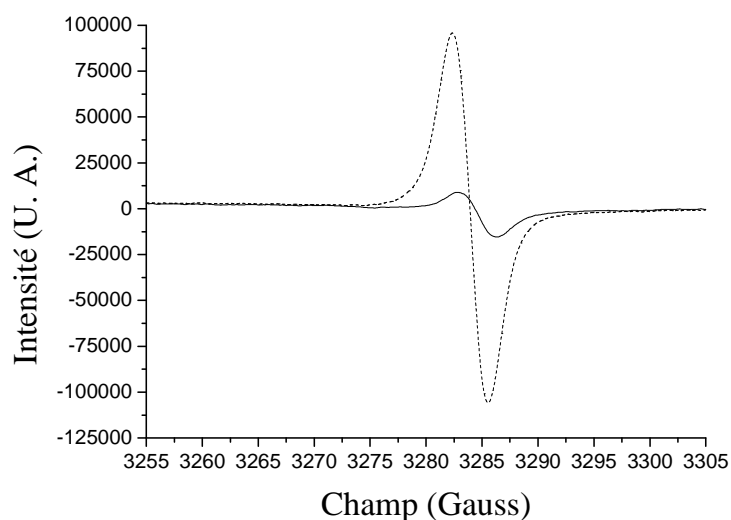


Figure III 19. Signal RPE d'un échantillon de P3HT AL01 avant (trait plein) et après 7 heures d'irradiation en SEPAP (pointillé) mesuré à température ambiante à l'obscurité.

On peut donc conclure que la photooxydation se traduit d'une part par une augmentation du taux de polarons positifs ($\text{P3HT}^{\bullet+}$) et d'autre part par le piégeage de la fluorescence du P3HT. Comme précédemment mis en évidence dans le cas du MDMO-PPV [268], le photovieillissement oxydatif du P3HT provoque la formation d'espèces capables de désactiver l'état excité en captant un électron. A ce degré très faible d'oxydation qui correspond à une perte totale de la fluorescence, la concentration des photoproduits est très faible. En utilisant la spectroscopie infrarouge, la quantité de produits d'oxydation qui sont formés au bout de 7 heures d'irradiation est mesurée et une valeur de $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ a été trouvée.

Dans une expérience complémentaire, un film de BA02 a été irradié seulement 30 min. Aucune modification des spectres UV-visible ou infrarouge a été observée, par contre l'émission de fluorescence était totalement éteinte. Ce résultat confirme que les photoproduits peuvent jouer le rôle de piège à électrons même en très faible quantité non décelable par spectroscopie infrarouge. Seemans et al sont arrivés à la même conclusion [270]. Ce résultat est particulièrement important pour la préparation, le stockage et la stabilité des cellules solaires organiques. Le fait qu'une petite quantité de photoproduits puisse agir comme piège à

électron, et donc entrer en compétition dans le transfert de charge entre le P3HT et le PC₆₀BM, peut entraîner une rapide détérioration des performances des dispositifs.

Des irradiations *in-situ* dans la RPE, le temps de l'analyse, ont également été réalisées de manière à faire un suivi plus quantitatif puisque le tube RPE n'est pas déplacé de la cavité pendant l'irradiation. L'exemple du signal RPE avant et après illumination à température ambiante du P3HT BA01 et du P3HT BA02 est reporté sur la Figure III 20.

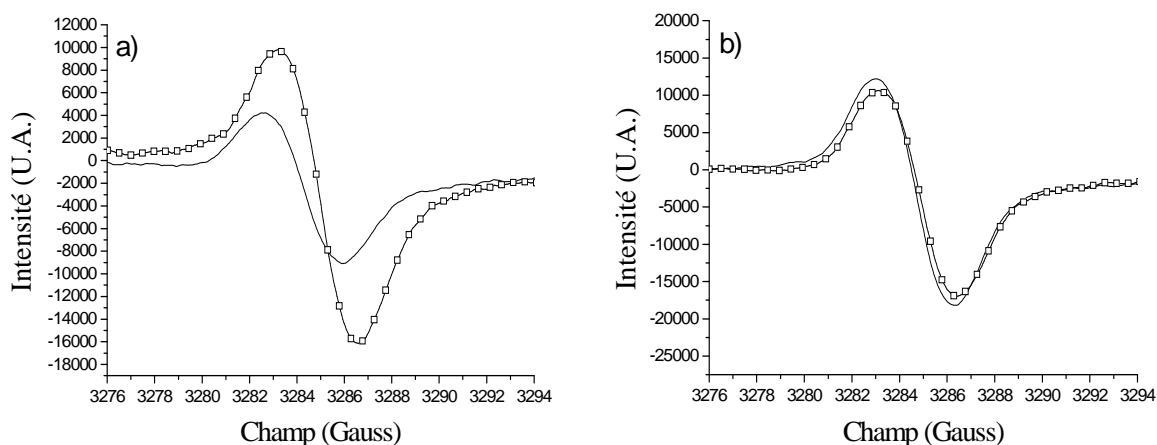


Figure III 20. Evolution du signal RPE avant irradiation (ligne pleine) et après irradiation *in situ* (-□-) pour les P3HT BA01 (a) et BA02 (b).

Le signal RPE pour le P3HT le plus régiorégulier, BA02, est inchangé après irradiation. Par contre, le signal RPE du P3HT peu régiorégulier, BA01, est plus intense après irradiation de durée équivalente. Ce résultat est attribué d'une part à la plus grande stabilité du P3HT régiorégulier. D'autre part, les impuretés contenues dans le P3HT BA01 pourraient jouer le rôle d'accepteur d'électrons. Ces deux phénomènes expliquent pourquoi le taux de formation du polaron positif est plus important dans le cas d'un P3HT peu régiorégulier.

5 Discussion : paramètre influençant la photostabilité

Ce travail a permis de montrer que le paramètre influençant la photostabilité du P3HT est la régiorégularité ce qui a été prouvé par la linéarité observée entre la vitesse de photodégradation et la régiorégularité. Ces analyses ont mis en évidence la plus grande cristallinité des P3HT les plus régioréguliers ; parallèlement, l'hypothèse d'une moindre

pureté des P3HT les moins régioréguliers a été avancée. Nous nous sommes basés sur ces deux résultats expérimentaux pour expliciter le lien entre photostabilité et régiorégularité.

Il est généralement admis que, dans des conditions de vieillissement photothermique, l'attaque oxydative intervient de manière prédominante dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins. En effet, l'oxygène diffuse plus facilement à travers la phase amorphe et il est en concentration moins abondante dans les domaines cristallins [271, 272]. En effet, la concentration en oxygène est voisine de 1 mmol kg^{-1} dans la phase amorphe, alors qu'elle est de 0 mmol kg^{-1} dans la phase cristalline [273, 274]. Ainsi, la cristallinité peut rendre compte de la différence de vitesse de photodégradation entre les P3HT très régioréguliers qui sont semi-cristallins et les P3HT peu régioréguliers qui sont quasi-amorphes. De plus, les défauts de structure chromophores et les impuretés, qui participent à l'amorçage de l'oxydation radicalaire en chaîne des polymères, sont rejetés dans la phase amorphe ou à l'interface entre la phase amorphe et la phase cristalline [44].

Nous avons donc essayé d'identifier d'éventuels résidus de catalyse dans le matériau. En effet, les voies de synthèse classiques du P3HT référencées dans la littérature font généralement appel à une polymérisation oxydative par le chlorure de Fer pour les P3HT les moins régioréguliers, et à la synthèse de GRIM par le magnésium et le nickel pour les P3HT les plus régioréguliers [18, 44, 239, 240]. Nous avons alors recherché des traces de Fer, Nickel et Manganèse dans les échantillons. Les résultats obtenus pour les P3HT BA01 et BA02 sont reportés dans le Tableau III 6 (les mesures n'ont pas été réalisées sur les échantillons AL car l'analyse requiert une quantité importante de produit et que le prix des P3HT AL est trois à cinq fois plus élevé que celui des P3HT BA).

	C	S	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
BA01	71,18%	15,87%	1600	-	< 20
BA02	71,65%	17,75%	268	< 100	< 20

Tableau III 6. Analyse élémentaire et traces de résidus métalliques dans les P3HT BA.

Le Tableau III 6 montre que le P3HT BA01 contient une concentration en Fer six fois plus importante que le P3HT BA02. Cette impureté est susceptible de jouer un rôle majeur dans la photooxydation du P3HT. En effet, il est bien connu que les métaux de

transition ont un effet photocatalytique sur la décomposition des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation comme cela est indiqué sur le Schéma III 1 [241, 275] :

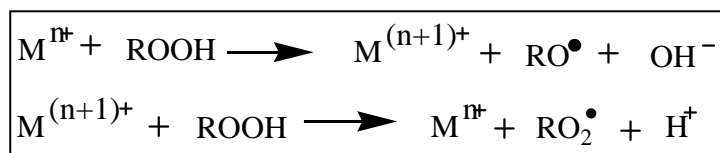


Schéma III 1. Effet photocatalytique des métaux de transition sur la décomposition des hydroperoxydes.

Rappelons que la décomposition des hydroperoxydes propage la réaction d'oxydation en chaîne, en générant la formation de radicaux hydroxyles et alcooxyles comme décrit sur le Schéma III 2.

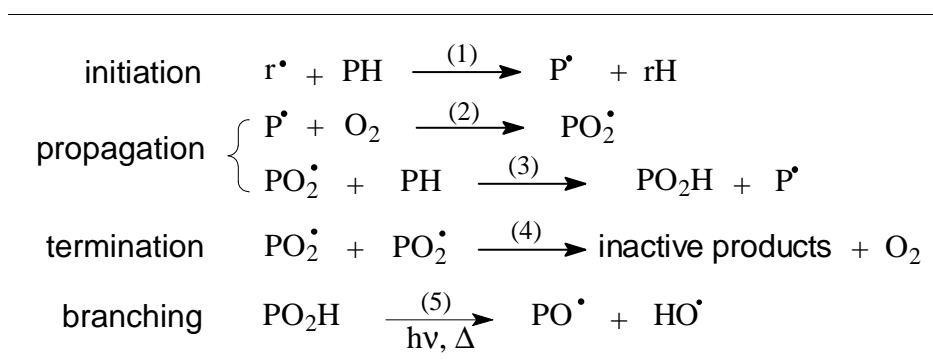


Schéma III 2. Mécanisme général de photodégradation d'un polymère.

En conclusion, les résultats expérimentaux obtenus montrent que la vitesse de photodégradation des P3HT régioréguliers est plus faible que celle des moins régioréguliers parce que les P3HT les plus régioréguliers sont beaucoup plus cristallins et possèdent une quantité d'impureté plus faible. Ce résultat est observé aussi bien en photooxydation qu'en photolyse, car une infime quantité d'oxygène dissous dans le film, et non éliminée lors de la mise sous vide de l'échantillon, pourrait être responsable de la dégradation observée lors de l'irradiation sous atmosphère inerte.

Plus généralement, nous avons montré que la photostabilité du P3HT est influencée par sa régiorégularité. Rappelons qu'efficacité et stabilité sont deux éléments clé pour le photovoltaïque organique. De nombreuses études ont montré que la régiorégularité a un effet

sur l'efficacité [18, 111, 115]. Augmenter la régiorégularité peut améliorer les propriétés optiques et de transport du P3HT. Les chaînes de P3HT tendent à s'empiler en une structure planaire dite « en lamelles ». Plus la régiorégularité augmente, plus l'empilement des chaînes est compact [237]. Ce phénomène est responsable notamment de la plus haute mobilité à effet de champ des P3HT les plus régioréguliers. Néanmoins, il a été montré qu'un peu de désordre dans la couche active constituée d'un P3HT peu régiorégulier pouvait augmenter la stabilité thermique [117], ce qui signifie que la morphologie de la couche active à base d'un P3HT peu régiorégulier sera moins sujette à des modifications sous l'effet de la température qu'une couche active contenant un P3HT très régiorégulier. Il faudra sans doute trouver un compromis pour avoir un système à la fois stable et performant. Nous verrons au cours du chapitre 4 s'il est possible d'obtenir des performances équivalentes pour les dispositifs utilisant les P3HT de régiorégularité différente.

6 Analyse des produits d'oxydation

6.1 Produits d'oxydation accumulés dans le film

Sur la base de l'identification des photoproduits, il a été montré que la photodégradation du P3HT met en jeu un processus radicalaire qui débute par l'arrachement de l'hydrogène labile en α du cycle thiophénique sur la chaîne alkyle, suivi de l'oxydation du cycle thiophénique [19]. Deux types de produits d'oxydation sont formés : des composés carbonylés et des composés soufrés (Chapitre 1). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux composés carbonylés formés de type acides carboxylique, cétones La formation des composés carbonylés observée sur les spectres IR entre 1850 et 1550 cm^{-1} nous a permis de comparer leur vitesse de formation dans chaque film de P3HT. Nous avons utilisé une valeur moyenne pour le coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [276].

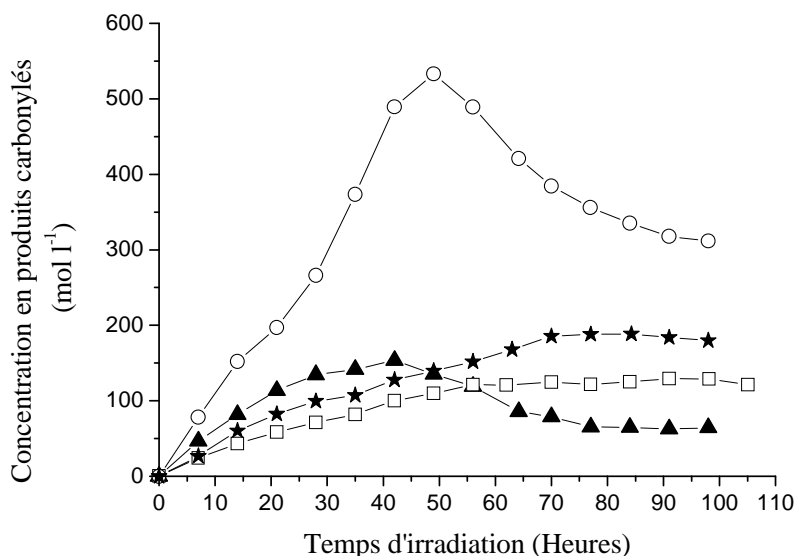


Figure III 21. Cinétiques de formation des produits carbonylés entre 1850 et 1550 cm^{-1} pour les quatre films de P3HT pendant la photooxydation en enceinte SEPAP 12/24 : -▲- AL01, -□- AL02, -○- BA01 and -★- BA02.

La Figure III 21 montre tout d'abord que les photoproduits sont formés plus rapidement pour les P3HT les moins régioréguliers, AL01 et BA01, que pour les P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02. Ce résultat est en accord avec la rapide diminution de l'absorption UV-visible des P3HT les moins régioréguliers observée précédemment (Cf Figure III 11).

De plus, la concentration en composés carbonylés pour les P3HT les moins régioréguliers atteint un plateau puis diminue après 40-50 heures d'irradiation, ce qui correspond au temps d'irradiation à partir duquel l'absorption UV-visible est proche de zéro. Aucun plateau n'est observé pour les P3HT les plus régioréguliers du fait que l'absorption UV-visible n'a pas encore totalement disparu après 100 heures d'irradiation. La diminution de la concentration après le plateau suggère que certains produits d'oxydation ne seraient pas détectés lors de l'analyse en spectroscopie IR des films irradiés de P3HT peu régioréguliers. Le plateau puis la diminution pour les P3HT les moins régioréguliers peut en effet correspondre à la formation d'espèces de bas poids moléculaire qui sont susceptibles de migrer dans la phase gaz au cours de l'irradiation, comme ceci a déjà été reporté pour d'autres polymères [277, 278]. On observe également, sur les courbes reportées sur la Figure III 21,

que la migration des produits de bas poids moléculaire serait *a priori* plus facile avec le film de P3HT AL01 qu'avec celui de BA01.

6.2 Identification des photoproduits de bas poids moléculaire

Pour identifier et quantifier les espèces de bas poids moléculaire formées, une première analyse en chromatographie ionique a été réalisée. Des films de P3HT BA01 et BA02 ont été photooxydés pendant 50 heures, puis immergés dans une solution d'eau distillée pendant une heure (les P3HT AL ne sont pas étudiés à cause de leur coût élevé). Les films sont analysés par spectroscopie infrarouge avant et après immersion dans l'eau et les spectres correspondants sont reportés sur la Figure III 22.

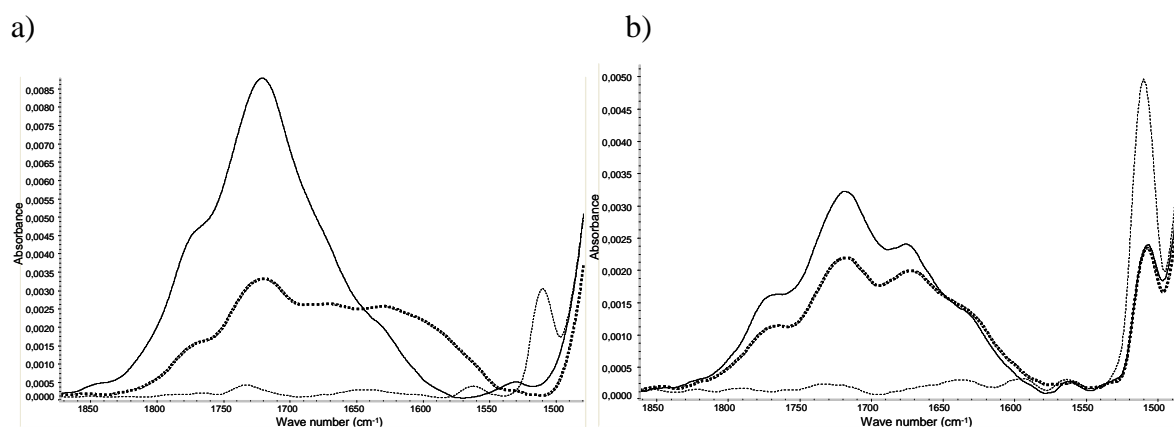


Figure III 22. Spectres IR des films de P3HT BA01 (a) et BA02 (b) avant irradiation (pointillé clair), après 50 heures de photooxydation en enceinte SEPAP 12/24 (trait plein) et après 50 heures d'irradiation en enceinte SEPAP 12/24 suivie d'une heure d'immersion dans l'eau (pointillé foncé).

L'immersion du film photooxydé de P3HT BA01 dans l'eau provoque une diminution de 60 % de l'absorption IR de l'enveloppe carbonyle ce qui indique que des produits de bas poids moléculaire ont été extraits du film. Une diminution de seulement 35 % de l'absorbance est observée pour le P3HT BA02. La différence entre les deux échantillons peut être attribuée à un plus faible degré de conversion dans le P3HT BA02 et une extraction des produits de bas poids moléculaire plus difficile du fait de l'empilement plus compact des chaînes macromoléculaires. Les produits extraits des deux films ont été quantifiés par chromatographie ionique (Tableau III 7).

Concentration (mg mL ⁻¹)	Acide Formique	Acide Butyrique
BA01	0.0021	0.0078
BA02	0.001	0.0013

Tableau III 7. Concentration des acides carboxyliques extraits des films de BA01 et BA02 déterminée par chromatographie ionique.

Les analyses montrent que des acides carboxyliques de bas poids moléculaire sont formés durant l'irradiation et sont extraits du matériau. De plus, après 50 heures d'irradiation, une plus grande quantité d'acides carboxyliques est extraite du P3HT le moins régiorégulier ce qui est en accord avec la cinétique d'oxydation plus rapide observée par spectroscopie IR et UV-visible.

Dans un deuxième temps, des analyses en chromatographie gaz (SPME) couplées à la spectrométrie de masse ont été réalisées pour identifier les photoproduits volatiles formés pour les quatre P3HT au cours de l'irradiation. Contrairement à la chromatographie ionique, cette analyse n'est pas quantitative puisque nous ne pouvons pas garantir qu'une quantité similaire de P3HT a été irradiée pour les quatre échantillons ; de plus l'adsorption et la désorption des différents composés sur la fibre dépendent probablement de leur structure chimique ; enfin nous n'avons pas effectué d'étalonnage pour corréler l'axe des ordonnées (en coups) et la concentration. Une première mesure a été effectuée en introduisant la fibre SPME et en adsorbant les gaz présents dans le « vial » à température ambiante c'est-à-dire sans chauffer pour forcer leur extraction du film. Les chromatogrammes obtenus sur la Figure III 23 montrent qu'après 100 heures de photooxydation, plusieurs produits de bas poids moléculaire ont migrés dans la phase gaz pour les P3HT les moins régioréguliers. Par contre, aucun produit volatil n'est détecté dans la phase gaz des P3HT les plus régioréguliers (Figure III 23).

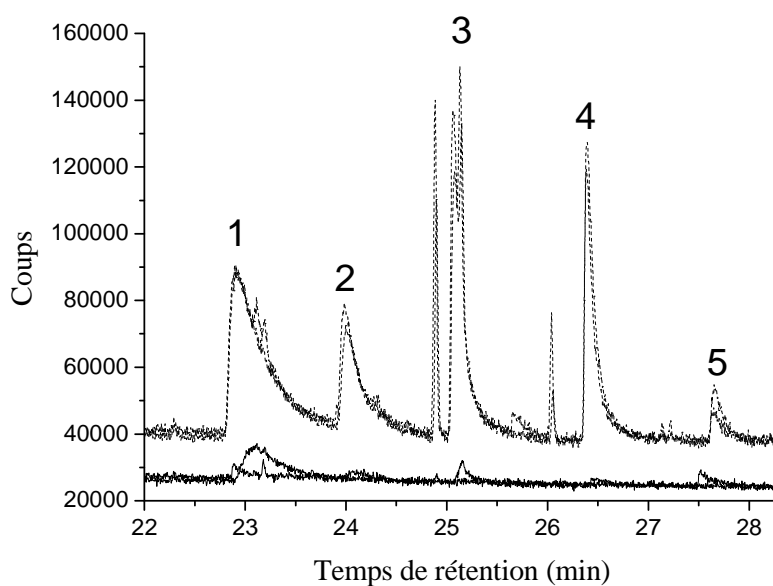


Figure III 23. Chromatogrammes SPME des P3HT peu régioréguliers (pointillé au dessus) et très régioréguliers (trait plein en dessous) avec adsorption sur la fibre à T_{amb} pendant 5 min.

Ce résultat confirme que l'irradiation de films de P3HT peu régiorégulier entraîne la formation d'espèces de bas poids moléculaire qui peuvent migrer dans la phase gaz et ne sont donc pas détectées lors de l'analyse du film solide par spectroscopie IR.

Du fait de l'extraction d'aucun produit à température ambiante pour les vials contenant les P3HT très régioréguliers, les vials ont alors été chauffés à 60 °C avant et au moment de l'adsorption. La migration des produits de bas poids moléculaire dans la phase gaz est alors observée, et on peut noter que les produits d'oxydation extraits des échantillons de P3HT très régioréguliers sont analogues à ceux extraits des P3HT peu régioréguliers (Figure III 24).

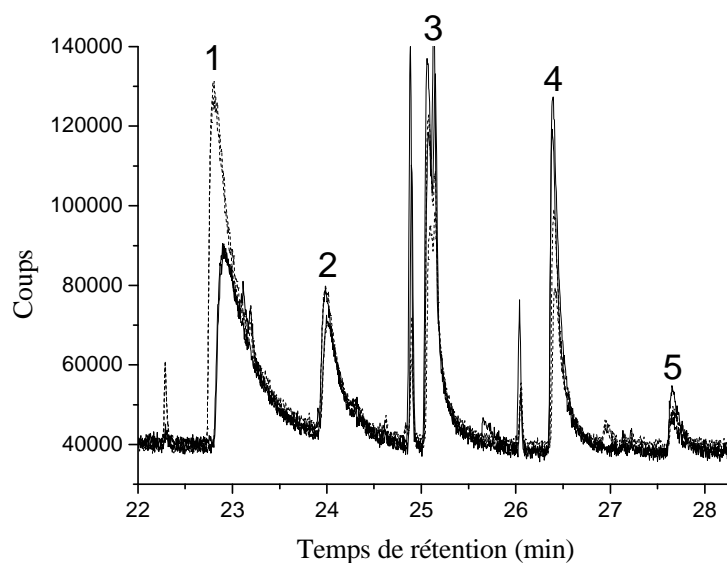


Figure III 24. Chromatogrammes HS-SPME-GC-MS des quatre échantillons de P3HT après 100h de photooxydation suivie d'une incubation à température ambiante pour les composés peu régioréguliers (trait plein) et une incubation à 60°C pour les composés très régioréguliers (pointillé). Les résultats sont normalisés pour faciliter la comparaison.

Le temps de rétention, les principaux fragments observés, le poids moléculaire et l'identification des différents produits de la phase gaz détectés par SPME et spectrométrie de masse sont reportés dans le Tableau III 8.

Nombre	t_{ret} (min)	Fragments principaux, m/z	Poids moléculaire (g mol^{-1})	Identification
1	22.9	60, 43, 29	60.0	Acide acétique
2	24	57, 41, 29	74.1	Acide propanoïque
3	25.1	73, 60, 42	88.1	Acide Butanoïque
4	26.4	73,60,41	102.1	Acide Pentanoïque
5	27.6	114,86,72,45,30	131.2	Acide hexanoïque

Tableau III 8. Composés organiques volatils, issus de films de P3HT irradiés, identifiés par une analyse SPME-GC-MS.

Les résultats reportés dans le Tableau III 8 indiquent que durant la première phase du processus de photooxydation, les acides carboxyliques (de l'acide acétique à l'acide hexanoïque) sont les principaux produits détectés. Ils sont issus de l'oxydation de la chaîne latérale n-hexyle du polymère. Cette identification confirme le mécanisme de dégradation qui a été proposé précédemment par Manceau et al. [19].

Nous avons aussi noté que le rapport entre les différents acides n'est pas le même pour les quatre P3HT. L'acide acétique, qui est la plus petite molécule, est le produit qui migre majoritairement en dehors des films de P3HT très régiorégulier. Par contre, une bien moins grande quantité d'acide de haut poids moléculaire est identifiée pour les P3HT les plus régioréguliers par rapport aux P3HT les moins régioréguliers. Ce résultat peut être dû à un empilement des chaînes plus compact pour les composés très régioréguliers ce qui pourrait limiter la diffusion des espèces « volumineuses » de bas poids moléculaire.

La quantité différente d'acides de bas poids moléculaire pourrait aussi être liée au degré de conversion deux fois plus faible pour les P3HT les plus régioréguliers par rapport aux P3HT les moins régioréguliers après 100 heures d'irradiation. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer une analyse des produits d'oxydation de bas poids moléculaire à un même degré de conversion pour un P3HT très régiorégulier et un P3HT peu régiorégulier.

Finalement, même si une quantification rigoureuse n'est pas possible, une plus grande quantité de photoproduits de bas poids moléculaire migre en phase gaz durant la photooxydation du P3HT AL01 par rapport au P3HT BA01. Ce résultat explique pourquoi le plateau observé sur la Figure III 21, qui correspond aux photoproduits piégés dans le film, est plus important pour le P3HT BA01. Cette différence entre les deux P3HT les moins régioréguliers, AL01 et BA01, pourrait être liée à la double distribution du P3HT AL01, qui se traduirait par un arrangement plus désordonné des macromolécules du fait des deux masses très différentes et entraînerait alors l'existence de pores plus grands. Ces pores plus grands facilitent alors la migration des espèces de bas poids moléculaire en dehors du film solide.

CONCLUSION

L'étude du comportement photochimique des quatre P3HT différents a permis de révéler plusieurs faits majeurs concernant la dégradation de ce polymère sous l'impact de la lumière. Tout d'abord, l'impact de la microstructure du P3HT sur ses propriétés optiques, physico-chimiques et électroniques avant irradiation a été mis en évidence. La régiorégularité a un impact sur l'architecture macromoléculaire, c'est-à-dire sur l'organisation des chaînes les unes par rapport et sur la cristallinité. Quand au poids moléculaire, il a une influence sur la longueur de conjugaison. Enfin, signalons que la RPE nous a permis de mettre en évidence la présence d'un polaron positif ($P3HT^{\bullet+}$) dans tous les P3HT avant irradiation

Deuxièmement, le rôle majeur de la régiorégularité sur la vitesse de photodégradation du P3HT a été mis en évidence. La cristallinité et la pureté, paramètres intimement liés à la régiorégularité, ont permis d'expliquer la meilleure stabilité des P3HT les plus régioréguliers. La photooxydation se traduit d'une part par une augmentation du taux de polarons positifs ($P3HT^{\bullet+}$) et d'autre part par le piégeage de la fluorescence du P3HT. Le photovieillissement oxydatif du P3HT provoque la formation d'espèces capables de désactiver l'état excité en captant un électron. Ce résultat est particulièrement important pour la préparation, le stockage et la stabilité des cellules solaires organiques. En effet, le fait qu'une infime quantité de photoproduits, non détectable par spectroscopie IR, puisse agir comme piège à électron, et donc entrer en compétition dans le transfert de charge entre le P3HT et le PC₆₀BM, peut entraîner une rapide détérioration des performances des dispositifs. L'effet différencié des photons du domaine UV et du domaine visible a aussi été mis en évidence, seule l'absorption des premiers étant synonyme de photodégradation du P3HT.

Enfin, une étude complète des produits d'oxydation formés au cours de l'irradiation du P3HT a permis de mettre en évidence la formation de produits d'oxydation de bas poids moléculaire qui ne sont pas pris en compte lors de l'analyse du film solide par spectroscopie IR. La migration de ces produits d'oxydation hors du film irradié, à savoir des acides carboxyliques issus de l'oxydation du substituant alkyle, est fonction de l'architecture macromoléculaire, plus précisément de la régiorégularité du P3HT et du poids moléculaire

A partir de cette étude, il semblerait plus judicieux d'utiliser des P3HT régioréguliers pour fabriquer des cellules solaires. Il est à présent nécessaire de voir si des performances équivalentes peuvent être obtenues pour les dispositifs utilisant les différents P3HT.

Chapitre 4 : Influence de la
microstructure du P3HT sur
l'optimisation des
performances

INTRODUCTION

Optimisation des performances et augmentation de la durée de vie sont deux des facteurs clés qui permettront à l'organique de devenir compétitif sur le marché du photovoltaïque. A ce titre, les cellules organiques à base de P3HT / PC₆₀BM sont parmi celles qui ont focalisé ces dernières années le plus d'attention tant au niveau recherche que développement. Plusieurs études récentes ont permis de mettre en évidence que les processus photovoltaïques dépendent des paramètres structuraux du P3HT. Ainsi la régiorégularité, le poids moléculaire, l'indice de dispersité du P3HT, les défauts ou impuretés, ont une influence sur la morphologie de la couche active, morphologie qui conditionne les performances du dispositif. L'optimisation de la couche active, à savoir traitement thermique, ratio P3HT / PC₆₀BM, solvant, est donc spécifique d'un P3HT. L'optimisation des caractéristiques de la couche active, indispensable pour obtenir les meilleures performances, est une étape à la fois longue et fastidieuse mais indispensable. Toute modification structurale du P3HT, aussi minime soit elle peut avoir des conséquences importantes sur la morphologie de la couche active et donc sur le rendement de photoconversion. Nous avons identifié dans le chapitre 3 les paramètres structuraux qui influencent la photostabilité du P3HT. On peut de la même façon se demander quels sont les paramètres structuraux du P3HT qui influencent l'efficacité des dispositifs.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons caractérisé la couche active avant recuit pour déterminer l'effet de la mise en mélange du P3HT avec le PC₆₀BM sur les propriétés morphologiques et/ou optoélectroniques. Un des objectifs de l'ANR VISTASOLOR étant d'optimiser les paramètres de mise en œuvre des dispositifs, nous avons, dans une deuxième partie, étudié l'effet du traitement thermique permettant d'améliorer les performances d'une cellule. Nous avons alors analysé l'effet du recuit sur la morphologie et le transfert de charge au sein de la couche active en fonction de la microstructure du P3HT. L'objectif serait de déterminer quel paramètre structural conditionne le protocole de mise en œuvre permettant l'optimisation des performances. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre la reproductibilité de plusieurs lots de P3HT a été étudiée en terme de microstructure, de photostabilité et de performance.

I. Caractérisation de la couche active :

L'objectif de cette première partie est de caractériser, avant optimisation, la morphologie de la couche active et le transfert de charge au sein de la couche active en fonction de la microstructure du P3HT.

La Figure IV 1 présente, pour chaque P3HT, le spectre UV-visible du film de P3HT pur et le spectre UV-visible du film de P3HT/PC₆₀BM correspondant en ratio 1:0,8.

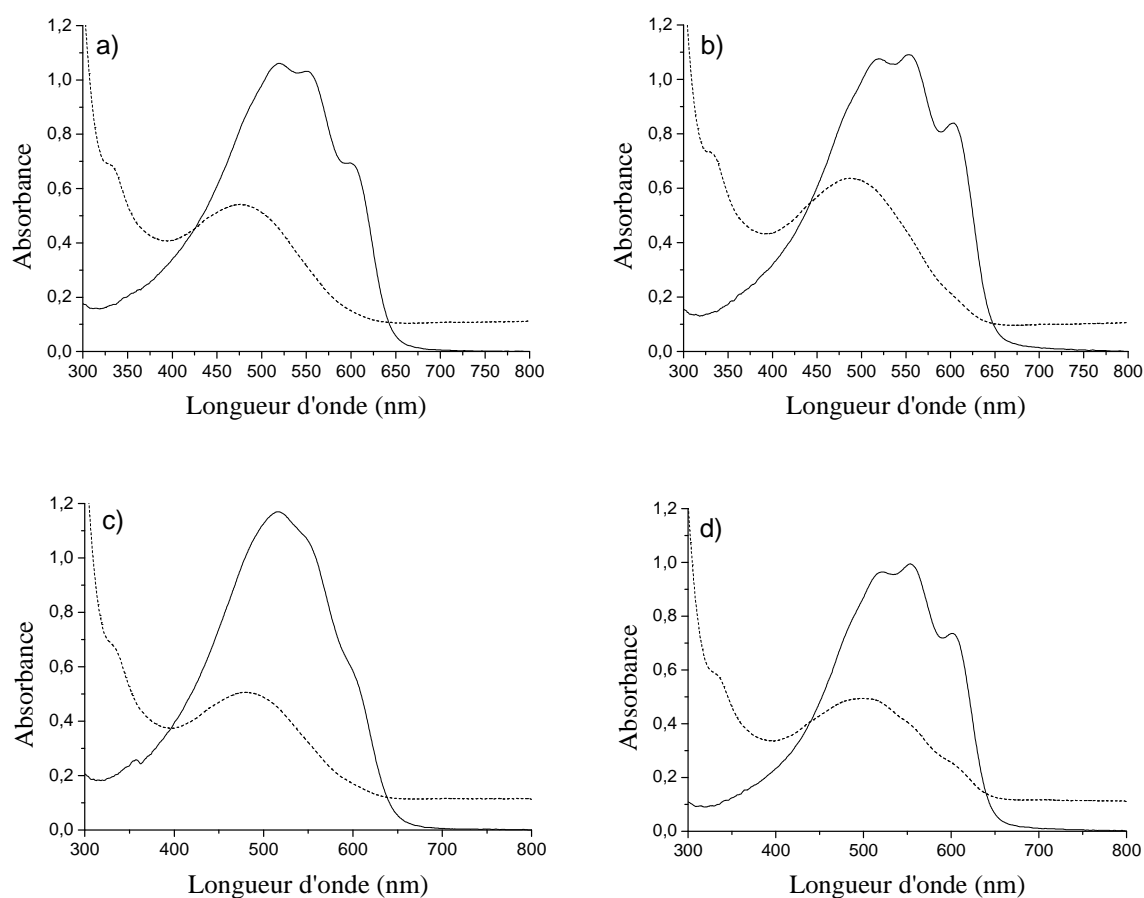


Figure IV 1. Spectres UV-Visible du P3HT pur (trait plein) et du mélange du P3HT avec le PC₆₀BM (pointillé) (ratio 1:0,8): (a) AL01, (b) AL002, (c) BA01 et (d) BA02.

La Figure IV 1 montre deux conséquences majeures de l'ajout du PC₆₀BM : le décalage du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde et la diminution voire

la perte des bandes à 600 nm et 553 nm caractéristiques de la cristallinité, exception faite du P3HT BA02.

Le décalage du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde traduit une diminution de la longueur de conjugaison du polymère [279, 280]. Quant à la disparition des bandes à 600 nm et 553 nm, elle est révélatrice d'une moins bonne structuration du P3HT quand il est mélangé au PC₆₀BM. Seule exception, le P3HT BA02 qui présente encore en mélange deux épaulements à 600 et 553 nm : c'est du au fait que ce P3HT régiorégulier à un faible poids moléculaire (M_w : 26 000 g mol⁻¹) qui permet aux chaînes macromoléculaires de s'auto-arranger plus aisément.

Une analyse par spectroscopie Raman permet également d'obtenir des informations sur l'évolution structurale du P3HT du film pur au mélange. La Figure IV 2 montre les spectres Raman de chaque film de P3HT pur comparés aux spectres Raman des couches actives P3HT/PC₆₀BM associées.

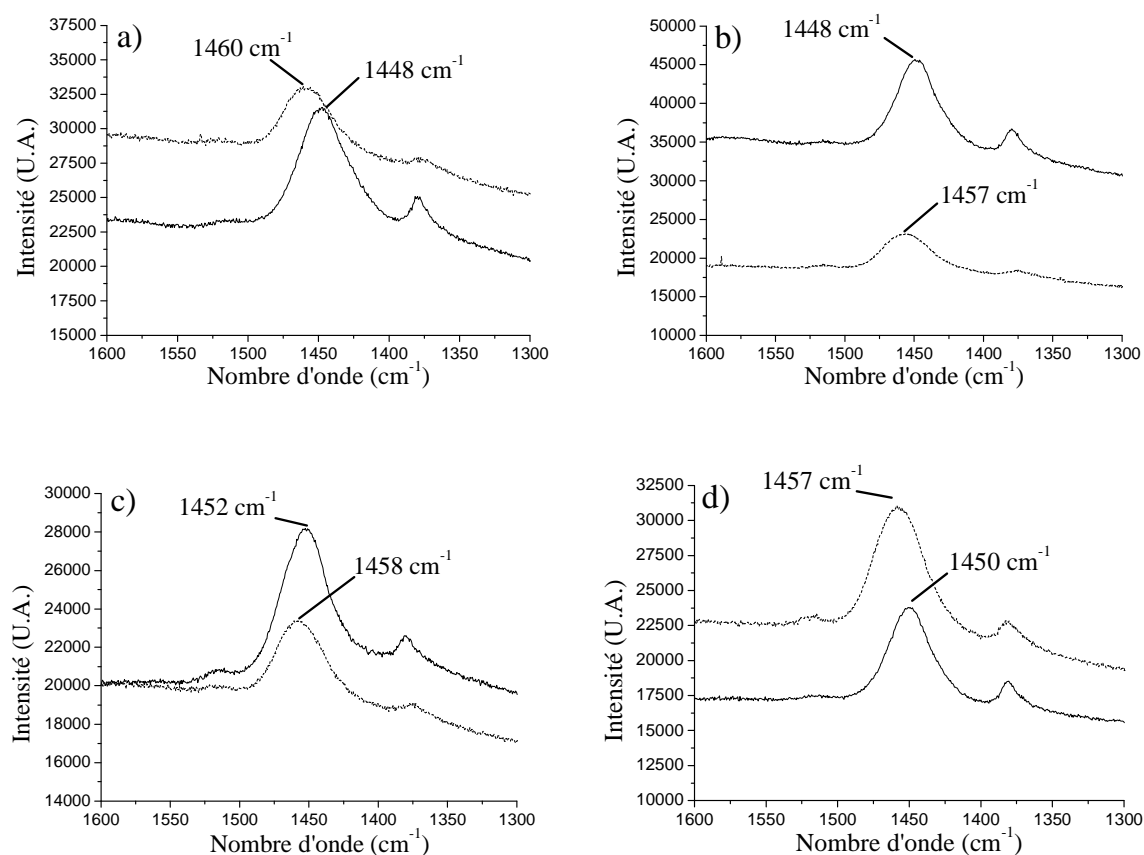


Figure IV 2. Spectres Raman des films de P3HT pur (trait plein) et de mélange P3HT/PC₆₀BM (pointillés) (ratio 1 :0,8): (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 et (d) BA02.

La bande à 1450 cm^{-1} du P3HT est décalée vers les grands nombres d'onde lorsque le P3HT est mélangé au PC₆₀BM. Janssen et al ont montré qu'un décalage de la bande à 1448 cm^{-1} du P3HT vers les grands nombres d'onde, à savoir 1462 cm^{-1} , accompagné d'un élargissement traduit une diminution de la cristallinité du P3HT et une diminution de la longueur de conjugaison le long du squelette du polymère [86]. La bande caractéristique de la liaison C=C du P3HT peut en fait avoir deux caractéristiques : soit une caractéristique centrée à 1450 cm^{-1} assignée à la formation d'espèces agrégées du P3HT, soit une caractéristique centrée à 1470 cm^{-1} assignée aux espèces P3HT non agrégées [253]. Sur la Figure IV 2, cette dernière caractéristique est majoritaire confirmant ainsi la perte de cristallinité du P3HT lorsqu'il est mélangé avec le PC₆₀BM. Le décalage de la bande à 1450 cm^{-1} est peu différent pour les P3HT BA01, BA02 et AL02 ; par contre, il est bien plus important pour le P3HT AL01 ce qui suggère une moins bonne structuration de ce dernier en mélange. De plus, l'élargissement de la bande à 1450 cm^{-1} est observé pour tous les P3HT, sauf pour le P3HT BA02 pour lequel la bande a la même largeur à mi-hauteur dans le mélange, ce qui traduit une meilleure structuration de ce P3HT confirmant ainsi les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible.

L'analyse DRX des mélanges P3HT/PC₆₀BM, comparée à l'analyse DRX des P3HT purs, confirme les résultats observés par spectroscopie UV-visible et Raman. Exception faite du P3HT BA02, la cristallinité du P3HT est beaucoup plus faible voire quasi nulle quand celui-ci est en mélange avec le PC₆₀BM (Figure IV 3).

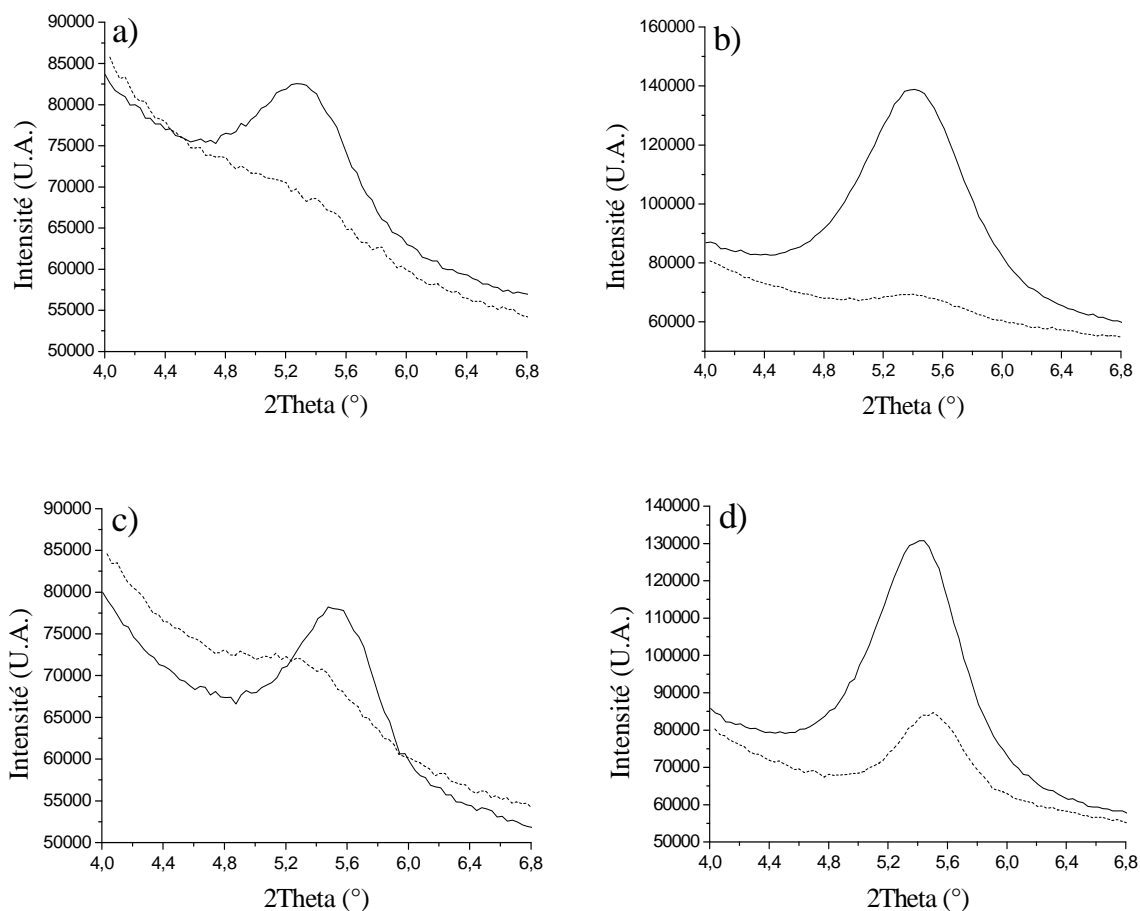


Figure IV 3. Spectres DRX des différents P3HT purs (trait plein) et en mélange avec le PC₆₀BM (pointillé) (ratio 1 :0,8) : (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 et (d) BA02

L'ensemble de ces résultats montre que le simple mélange du P3HT avec le PC₆₀BM entraîne une diminution de la cristallinité du P3HT quel que soit le P3HT considéré. Ces analyses confirment la nécessité d'effectuer un traitement thermique qui va permettre, en séparant le P3HT et le PC₆₀BM en domaines distincts, d'améliorer les propriétés optiques et la cristallinité de la couche active [98, 99].

Nous avons ensuite analysé l'effet de la présence du PC₆₀BM sur le transfert de charge.

Dans un premier temps, nous comparons les spectres d'émission de fluorescence d'un film de P3HT pur et d'un film de P3HT/PC₆₀BM pour chaque P3HT (Figure IV 4).

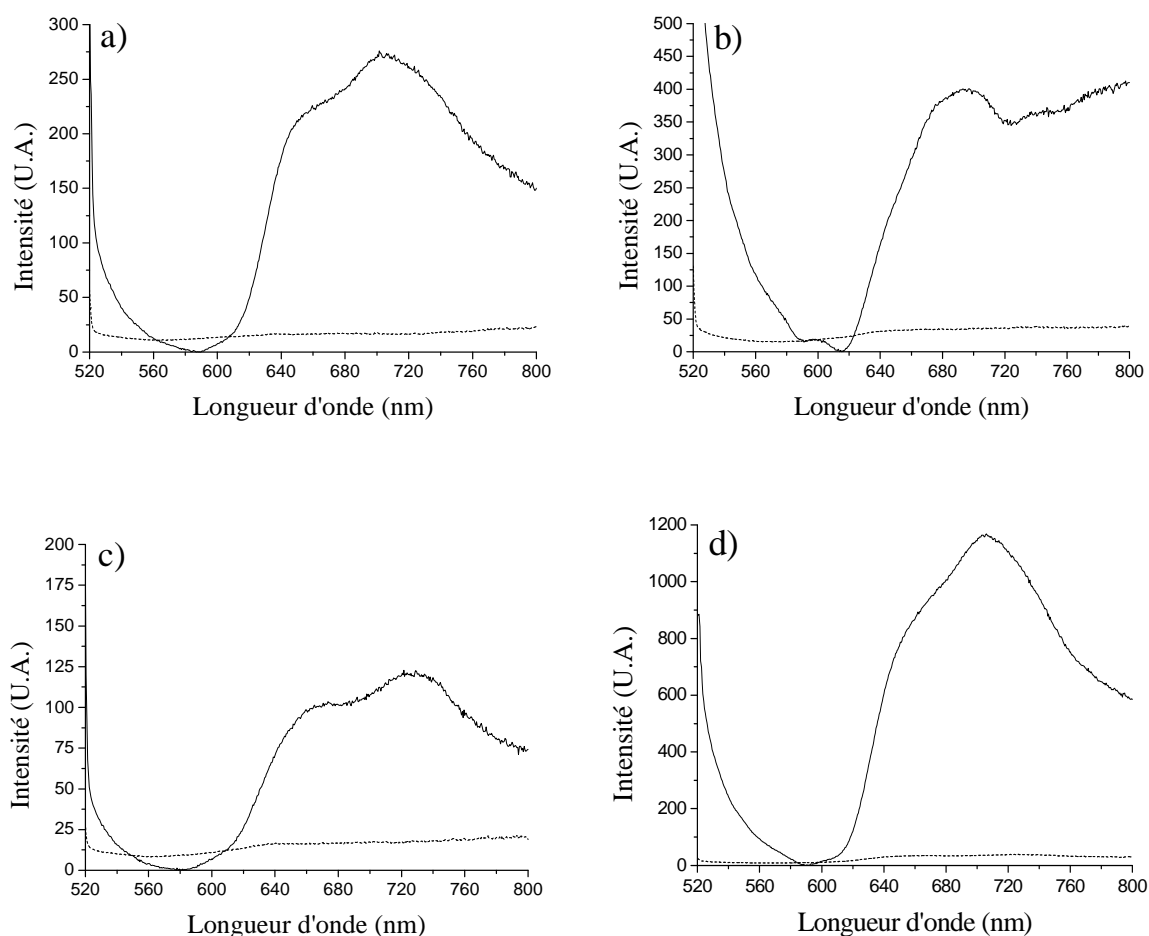


Figure IV 4. Spectres d'émission de fluorescence des différents P3HT purs (trait plein) et en mélange avec le PC₆₀BM (pointillé) (ratio 1 :0,8): (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 et (d) BA02.

La Figure IV 4 montre que, quel que soit le P3HT, l'émission de fluorescence du P3HT dans le mélange en ratio 1 :0,8 est nulle. Il est en effet bien connu que le PC₆₀BM désactive l'état excité singulet du P3HT par transfert électronique. Ceci constitue d'ailleurs l'un des principes de base du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques [281].

Pour affiner ces données, nous avons utilisé la RPE sous irradiation *in-situ* qui est une technique particulièrement intéressante pour caractériser le transfert de charge photo-induit dans des mélanges P3HT/PC₆₀BM [57, 282]. Pour faire ces analyses, rappelons qu'un tube RPE a été plongé dans une solution de P3HT ou de mélange : il n'est donc pas possible de faire une comparaison quantitative entre deux échantillons.

Dans un premier temps, nous avons comparé le signal RPE du P3HT et du mélange correspondant à l'obscurité. La Figure IV 5, qui montre le signal RPE du P3HT BA02 pur et en mélange avec le PC₆₀BM à température ambiante sans illumination, ne révèle pas de différence significative.

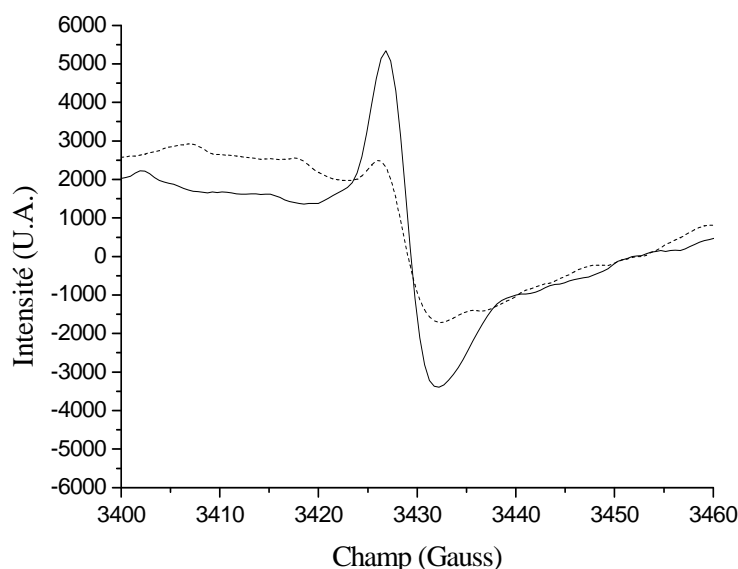


Figure IV 5. Signal RPE du P3HT BA02 pur (trait plein) et en mélange avec le PC₆₀BM (pointillé) à température ambiante et à l'obscurité.

Les différents mélanges P3HT/PC₆₀BM toujours en ratio 1:0,8 ont ensuite été analysés par RPE sous illumination in-situ à basse température (Figure IV 6). L'illumination du film de P3HT/PC₆₀BM provoque un transfert d'électron photo-induit du P3HT au PC₆₀BM [86, 263]. Sont alors formés des polarons P3HT⁺ et PC₆₀BM⁻ ce qui se traduit sur le signal RPE du mélange par l'augmentation du signal du polaron P3HT⁺ et l'apparition d'un signal supplémentaire attribué à l'anion PC₆₀BM⁻ [283, 284]. Ce dernier signal n'est pas observé dans le cas du P3HT BA02 : on est alors à même de se demander si l'échantillon étudié contient effectivement du PC₆₀BM. C'est une expérience qu'il aurait fallu reproduire, mais nous avons été dans l'incapacité de la refaire pour cause de défaillance de l'appareil.

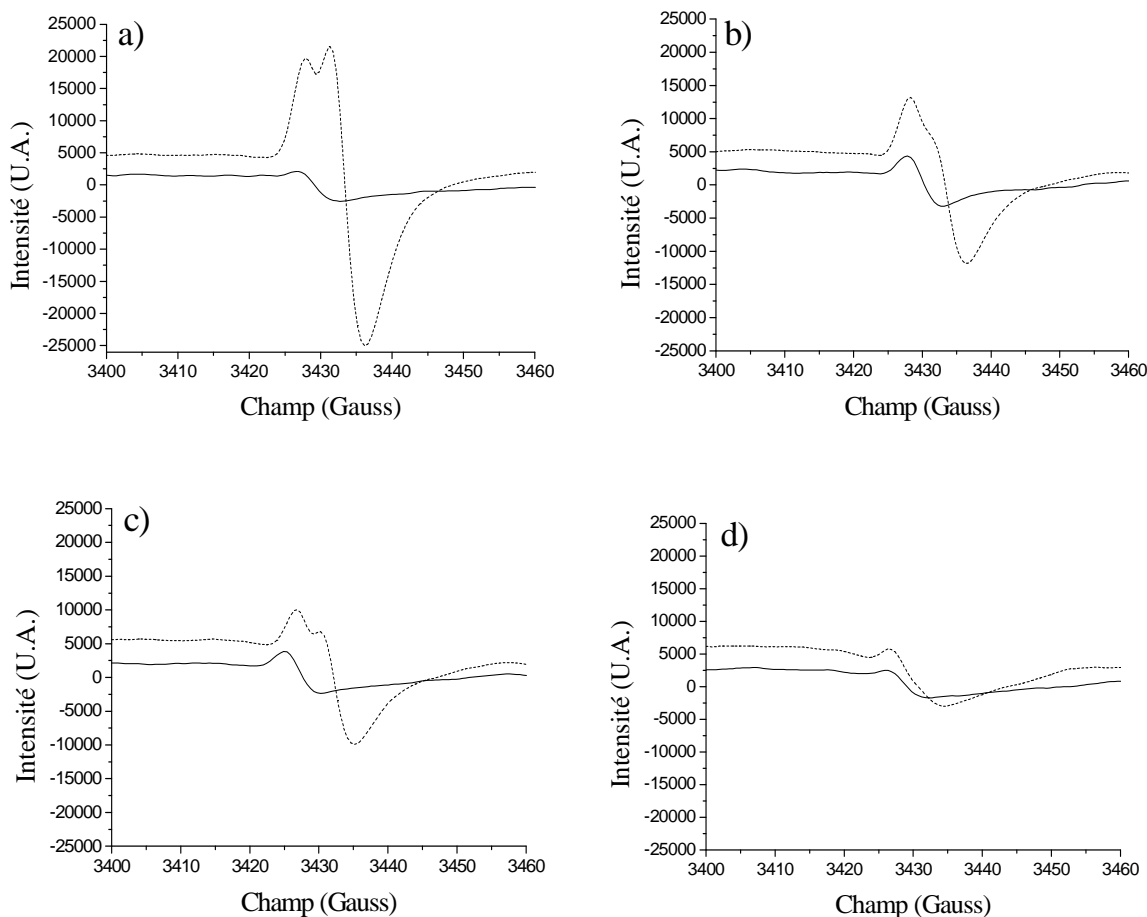


Figure IV 6. Signaux RPE de films de mélange P3HT/PC₆₀BM à température ambiante à l'obscurité (trait plein) et à froid (T=140K) sous irradiation (pointillé) : (a) AL01, (b) AL02, (c) BA01 and (d) BA02.

Sur la Figure IV 6, il apparaît aussi que c'est dans le cas du mélange avec le P3HT AL01 que l'intensité du signal est la plus importante sous irradiation ; de plus, comparativement au signal du polaron P3HT⁺, le signal du polaron PC₆₀BM⁻ est plus intense pour les P3HT AL01 et BA01 peu régioréguliers. Deux hypothèses peuvent alors être faites : la première serait que le transfert de charge est meilleur dans les couches actives réalisées avec des P3HT peu régioréguliers. La seconde pourrait être due à une plus grande quantité d'impureté présente dans les P3HT les moins régioréguliers. En effet, Camaioni et al ont suggéré qu'une plus grande intensité du signal attribué au radical anion du PC₆₀BM peut être reliée à une plus grande quantité d'impuretés, ce qui génère plus de défauts où les charges peuvent être piégées [285].

II. Optimisation du traitement thermique

1 Effet du traitement thermique sur la morphologie de la couche active

La morphologie des cellules solaires organiques de type hétérojonction en volume est connue pour être améliorée par l'application d'un traitement thermique [86, 116, 286]. Pour illustrer ceci, une étude supplémentaire avec les deux P3HT les plus régioréguliers, AL02 et BA02, a été réalisée. Des films de P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:0,8 déposés sur KBr ont été réalisés. La Figure IV 7 montre le spectre du dépôt de la couche active sans recuit et le spectre de la couche active recuite en boîte à gant (sous atmosphère inerte N₂) à 150 °C pendant 30 min. Nous verrons dans le paragraphe suivant que ces conditions de recuit permettent d'atteindre les performances optimales des dispositifs. Le traitement thermique provoque une augmentation de l'intensité de la bande à 600 nm traduisant une amélioration de la cristallinité du P3HT ; de plus, le maximum d'absorption est décalé vers les grandes longueurs d'onde (553 nm) ce qui traduit une augmentation de la longueur de conjugaison.

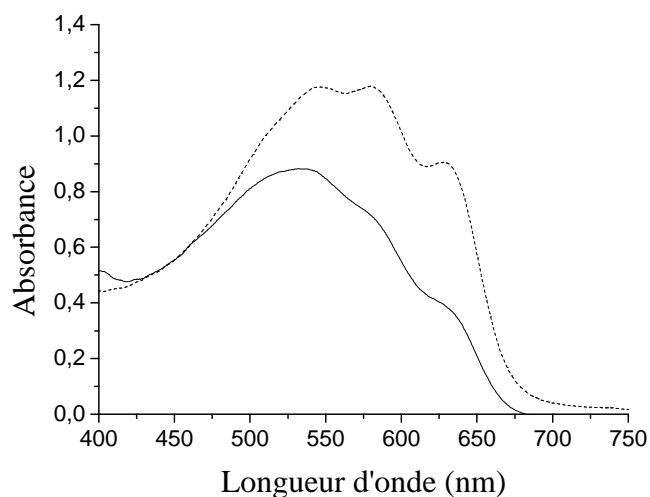


Figure IV 7. Evolution du spectre UV-visible d'un mélange P3HT/PC₆₀BM (BA02) en ratio 1: 0,8 avant (trait plein) et après recuit à 150 °C pendant 30 min (pointillé).

On peut cependant observer que le spectre UV-visible après recuit n'est pas le même pour les deux P3HT. La Figure IV 8 montre les spectres d'absorption des mélanges P3HT/PC₆₀BM après traitement thermique pour les deux P3HT, AL02 et BA02. La

cristallinité – définie par la bande à 600 nm - du film à base de P3HT AL02 est plus faible que celle du film à base de P3HT BA02. Cette différence de comportement est attribuée à leur différence de poids moléculaire : le P3HT BA02 a un poids moléculaire plus faible ($26\,000\text{ g mol}^{-1}$) que celui du P3HT AL02 ($90\,000\text{ g mol}^{-1}$).

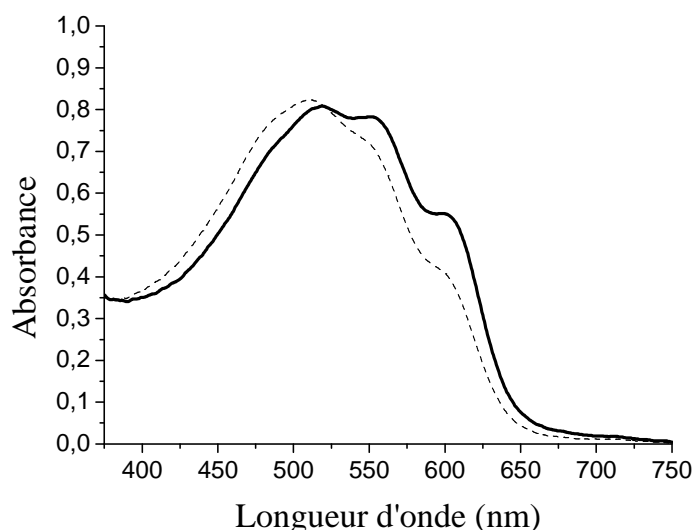


Figure IV 8. Spectres UV-visible de films de P3HT/PC₆₀BM en ratio 1 : 0,8 après un recuit à 150 °C pendant 30 min : film à base de BA02 (trait plein) et à base d'AL02 (pointillé).

Le P3HT AL02 comportant de longues chaînes, le PC₆₀BM diffuse plus difficilement à travers la matrice de P3HT que dans le cas du P3HT BA02 de bas poids moléculaire. Ceci va se traduire par un moins bon réseau interpénétré P3HT/PC₆₀BM, et donc avec une formation moindre de domaines cristallins de P3HT, ce qui est défavorable aux performances de la cellule. Hiorns et al ont montré qu'à chaque P3HT correspond une température de recuit optimale qui dépend du poids moléculaire du P3HT [17]. Un P3HT de haut poids moléculaire nécessite une température de recuit plus élevée pour atteindre une morphologie idéale qui, dans le cas de notre étude, n'est sans doute pas atteinte pour le P3HT AL02 à 150 °C.

2 Effet de la microstructure du P3HT sur le protocole de traitement thermique

L'un des objectifs de l'ANR Vistasolor est d'optimiser les performances de cellules Verre/ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PC₆₀BM/Al en modifiant les paramètres de mise en œuvre : concentration des différents composants, temps et température de recuit de la couche active, épaisseur du film de couche active ... etc. Un travail long et fastidieux d'optimisation des performances en faisant varier ces différents paramètres est en cours de réalisation à l'XLIM. L'objectif de ce travail est de déterminer quel paramètre structural conditionne le protocole de mise en œuvre permettant l'optimisation des performances en se basant sur les quatre P3HT étudiés dans ce mémoire ; en d'autres termes, connaissant la microstructure du P3HT, serait-il possible *a priori* de mettre en œuvre le protocole permettant d'obtenir des dispositifs optimisés. L'objectif du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire est de déterminer s'il est possible de corrélérer l'évolution des différentes grandeurs caractéristiques photovoltaïques à l'évolution de la couche active que nous pouvons suivre grâce aux techniques analytiques disponibles au laboratoire. Dans le cadre de ce mémoire, nous allons présenter les résultats concernant l'influence du traitement thermique sur les performances des cellules.

Dans un premier temps, un recuit de la couche active classiquement utilisé, 110 °C pendant 10 min, a été utilisé pour des cellules à base de P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:0,8, et ce pour chacun des quatre P3HT. Les grandeurs photovoltaïques caractéristiques obtenues sont reportées dans le Tableau IV 1.

Recuit de la couche active : 110°C , 10 min

P3HT	Jcc (mA.cm-2)	Voc(V)	FF	Rendement (%)
AL01	6.89	0.48	0.35	1.18
AL02	9.97	0.48	0.40	1.92
BA01	6.94	0.64	0.47	2.12
BA02	8.10	0.38	0.42	1.31

Tableau IV 1. Grandeurs photovoltaïques caractéristiques pour les quatre P3HT quand la couche active a été recuite pendant 10 min à 110 °C.

Nous remarquons sur le Tableau IV 1 que les performances sont très inégales d'un P3HT à l'autre. Nous observons un meilleur rendement pour les cellules à base de P3HT BA01 et AL02. Nous nous attendions *a priori* à obtenir de meilleures performances pour les cellules à base de P3HT BA02 de par sa régiorégularité élevée.

Du fait de sa régiorégularité élevée, de sa meilleure photostabilité et de son coût plus faible, il a été décidé d'optimiser des cellules à base de P3HT BA02, le but étant d'obtenir un dispositif à la fois efficace et stable. L'optimisation du traitement thermique permettant d'obtenir les meilleures performances pour des cellules à base de P3HT BA02 a donc été entreprise. Il a été trouvé qu'il convient de faire un recuit de 30 min à 150°C. Le Tableau IV 2 reporte les caractéristiques photovoltaïques de chaque cellule lorsque la couche active est recuite à 150 °C pendant 30 min.

Recuit de la couche active : 150°C , 30 min

P3HT	Jcc (mA.cm ⁻²)	Voc(V)	FF	Rendement (%)
AL01	-6.69	0.64	0.46	1.99
AL02	-6.77	0.58	0.50	1.97
BA01	-3.01	0.56	0.38	0.65
BA02	-8.57	0.50	0.49	2.11

Tableau IV 2. Grandeurs photovoltaïques caractéristiques pour les quatre P3HT quand la couche active a été recuite pendant 30 min à 150 °C.

Nous pouvons noter que l'effet de ce traitement thermique n'est pas le même pour chaque P3HT. Ainsi par exemple, les performances des cellules à base de P3HT BA01 dans ces nouvelles conditions de traitement thermique sont très mauvaises alors qu'elles étaient meilleures avec un recuit à 110 °C pendant 10 min. Mais au final, il est possible de conclure que, quelle que soit la microstructure du P3HT, il est possible d'obtenir des performances identiques lorsque l'on adapte les conditions de mise en œuvre et notamment le recuit de la couche active.

Notre objectif est alors d'identifier *a priori* le paramètre structural qui peut être lié aux conditions de recuit optimales. Pour cela, les techniques analytiques que nous avons déjà

mises en œuvre vont permettre d'évaluer l'effet du recuit sur le transfert de charge d'une part et sur la morphologie de la couche active d'autre part. L'évolution des propriétés photovoltaïques pour les cellules à base de P3HT BA01 et BA02 étant les plus importantes entre ces deux conditions de recuit, nous allons présenter par la suite les résultats obtenus avec ces deux P3HT. Pour cette étude, les mélanges P3HT/PC₆₀BM ont été déposés sur substrat inerte sans couche de PEDOT-PSS en dessous, ni de cathode par-dessus.

Nous avons d'abord regardé l'effet du recuit sur le transfert de charge. Les spectres d'émission de fluorescence des mélanges P3HT/PC₆₀BM avant recuit et après les deux conditions de recuit pour chacun des deux P3HT sont reportés sur la Figure IV 9.

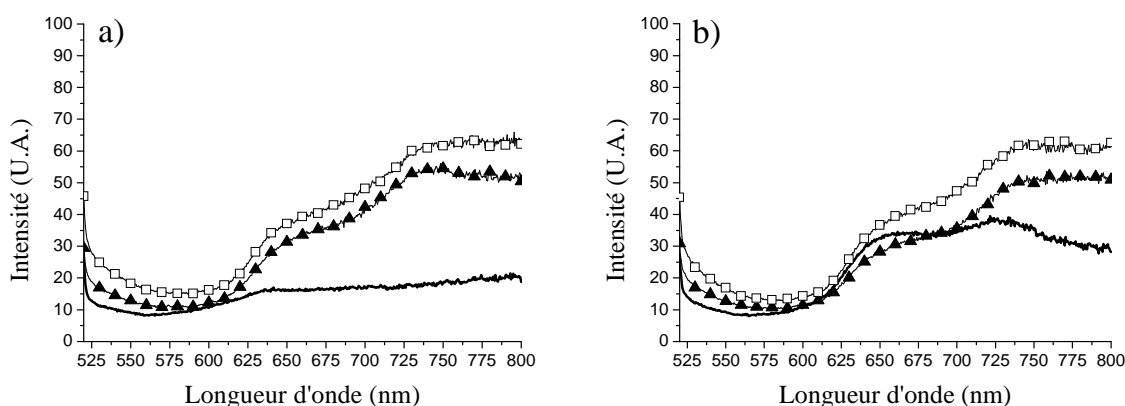


Figure IV 9. Spectres d'émission de fluorescence des mélanges P3HT/PC₆₀BM pour les P3HT BA01 (a) et BA02 (b) avant recuit (trait plein) et après les deux conditions différentes de recuit à 110 °C (-▲-) et à 150 °C (-□-).

Nous remarquons que la fluorescence est moins piégée par le PC₆₀BM après recuit qu'avant. Ce résultat est attribué au fait que le traitement thermique a pour but d'engendrer une réorganisation morphologique due à la migration du PC₆₀BM dans la matrice polymère. Cette réorganisation conduit à la formation de fibrilles de P3HT distribuées de façon homogène dans une matrice principalement composée de nanocristaux de PC₆₀BM et de P3HT amorphe. [81]. Par contre, aucun effet significatif, entre 110°C et 150°C, n'est observé.

Des analyses par RPE ont ensuite été effectuées de manière à évaluer l'effet de la température sur le transfert de charge. La Figure IV 10 montre les signaux RPE sous illumination à basse température de la couche active à base de P3HT BA01 avant recuit et après les deux conditions de recuit. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous

avons eu des problèmes expérimentaux avec le P3HT BA02, et nous n'avons pas pu refaire l'expérience.

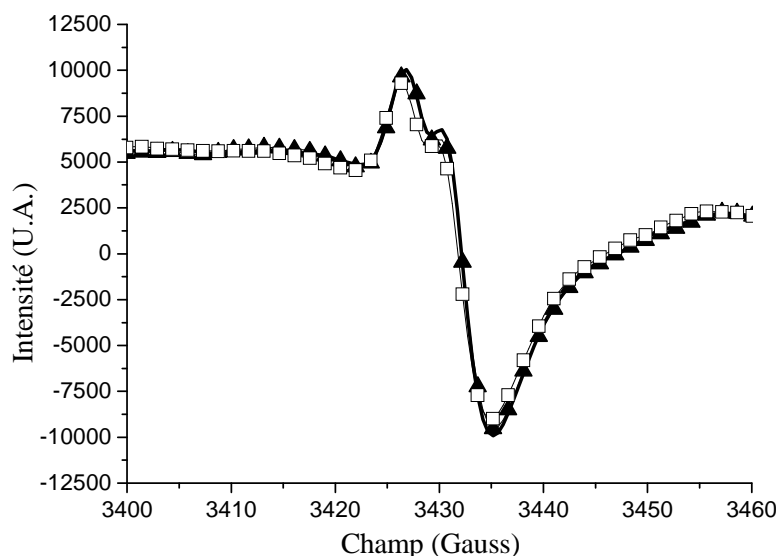


Figure IV 10. Signaux RPE sous illumination à basse température de la couche active à base de P3HT BA01 avant recuit (trait plein) et après les deux conditions différentes de recuit à 110 °C (-▲-) et à 150 °C (-□-).

La Figure IV 10 ne montre pas d'effet du recuit, ni de la température de recuit sur le transfert de charge dans le cas du P3HT BA01. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent, cela pourrait être dû au fait que le transfert de charge est déjà optimisé avant recuit dans le cas des P3HT peu régioréguliers.

On est aussi à même de se demander si la température est rigoureusement contrôlée au cours du recuit de nos échantillons. Il est vraiment regrettable de n'avoir pas obtenu de résultat exploitable pour le P3HT BA02.

Pour conclure, sur la base de ces résultats partiels, les différences de performances des cellules, observées après recuit, ne seraient pas dues à une modification du transfert de charge.

Nous avons ensuite analysé l'effet de la température sur la morphologie de la couche active. Les spectres UV-visible de la couche active avant recuit et après les deux conditions

de recuit de films de P3HT/PC₆₀BM à base de P3HT BA01 et BA02 sont reportés sur la Figure IV 11.

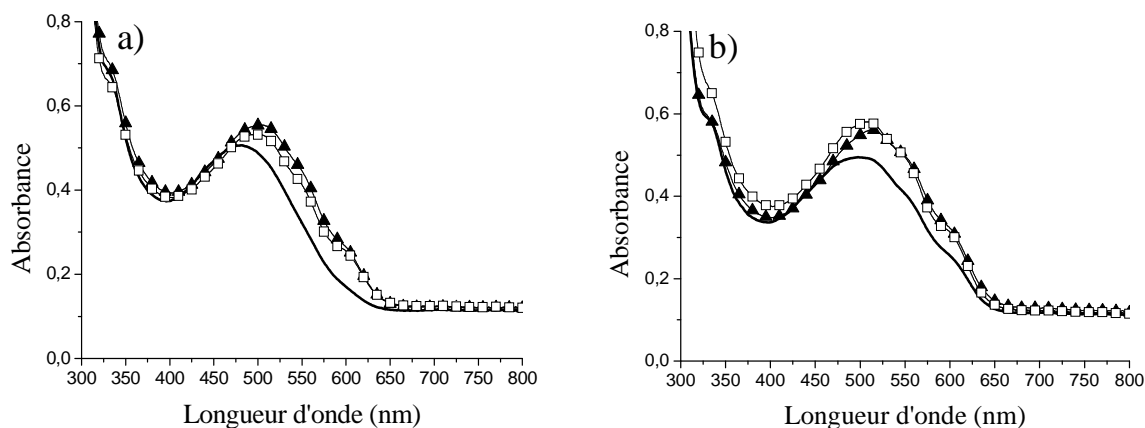


Figure IV 11. Spectres UV-visible de la couche active de films de P3HT/PC₆₀BM à base de P3HT BA01 (a) et BA02 (b) avant recuit (trait plein) et après les deux conditions de recuit à 110 °C (-▲-) et à 150 °C (-□-).

L'effet du recuit thermique sur la cristallinité (augmentation de l'intensité de la bande à 600 nm) et sur la longueur de conjugaison (décalage vers les grandes longueurs d'onde du maximum d'absorption) est observé dans les deux conditions de recuit. Par contre, les spectres UV-visible ne montrent pas de différence significative, aussi bien en terme d'allure qu'en terme d'intensité d'un recuit à l'autre, et donc pas de modification significative de la morphologie de la couche active, si tant est que la température était bien contrôlée pendant le recuit et correspondait à celle utilisée à XLIM.

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour suivre l'évolution de la morphologie de la couche active. La Figure IV 12 montre les spectres Raman des films de mélange P3HT/PC₆₀BM pour les P3HT BA01 et BA02 avant recuit et après les deux conditions différentes de recuit.

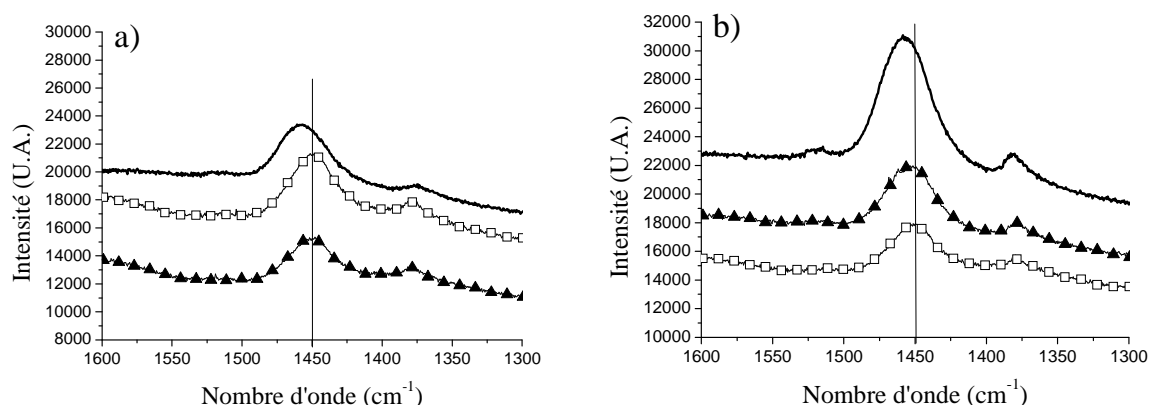


Figure IV 12. Spectres Raman des films de mélange P3HT/PC₆₀BM pour les P3HT BA01 (a) et BA02 (b) avant recuit (trait plein) et après les deux conditions différentes de recuit à 110 °C (-▲-) et à 150 °C (-□-).

Les spectres Raman montre une augmentation de la cristallinité après recuit, à savoir un décalage vers les faibles nombres d'onde. Par contre, aucune modification significative due à la température n'est mise en évidence. Les mêmes conclusions sont obtenues par analyse DRX (Figure IV 13).

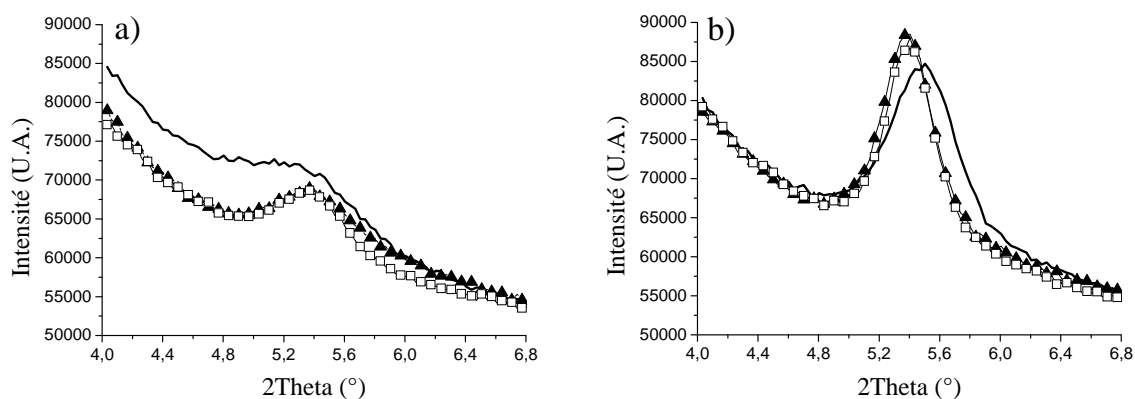


Figure IV 13. Spectres DRX des films de mélange P3HT/PC₆₀BM pour les P3HT BA01 (a) et BA02 (b) avant recuit (trait plein) et après les deux conditions différentes de recuit à 110 °C (-▲-) et à 150 °C (-□-).

Ce travail n'a pas permis de mettre en évidence une modification significative de la morphologie de la couche active ou du transfert de charge, modification qui permettrait

d'interpréter des différences de performances observées d'un recuit à l'autre. Avant toute conclusion définitive, il serait important de s'assurer de la concordance des températures de recuits entre le LPMM et XLIM, un calibrage différent entre deux plaques chauffantes étant souvent observé. Il est aussi important de noter que, dans cette étude de l'effet du recuit, la couche active a été déposée sur un substrat inerte et surtout que le recuit a été effectué sans la présence de la cathode qui limite la mobilité macromoléculaire par effet de confinement. La différence de performances entre les deux recuits pourrait donc être aussi attribuée au fait que la morphologie de la couche active n'évolue pas de la même façon lorsqu'elle est recuite avec ou sans cathode au dessus. De plus, on sait qu'une faible modification des interfaces peut avoir des conséquences très importantes sur les propriétés photovoltaïques. Dans un travail ultérieur, pour prendre en compte ces effets, il serait intéressant de faire l'autopsie d'un dispositif, c'est à dire de considérer le système dans sa globalité pour comprendre l'évolution des différents paramètres. C'est cette approche que nous avons mise en œuvre dans le cinquième chapitre de ce mémoire concernant l'analyse de dispositifs vieilliss.

III. Reproductibilité des lots de P3HT

Comme nous avons vu au cours du chapitre 2, les quatre P3HT étudiés ont été méticuleusement caractérisés et les données sur les paramètres structuraux (régiorégularité, poids moléculaire, pureté ...) ont été obtenues avec précision. Nous avons montré que certaines données fournisseur ne sont pas suffisamment précises, voire exactes et que cette étape de détermination des paramètres structuraux est indispensable.

Nous nous sommes alors demandé si les paramètres structuraux des P3HT sont reproductibles dans le temps, puisque la reproductibilité est un reproche souvent fait aux polymères par rapport aux petites molécules. En effet, le passage à l'échelle industrielle nécessitera un tonnage important de P3HT et, comme dans le meilleur des cas, les synthèses ne permettront que des productions au kilo, il sera nécessaire de fonctionner avec plusieurs lots. Or nous avons montré que les paramètres structuraux ont une influence notable sur la stabilité et/ou l'efficacité d'une cellule. Peut-on alors considérer que deux lots différents de P3HT provenant d'une même source permettront d'atteindre la même photostabilité et les mêmes performances sans avoir à refaire l'étape longue et fastidieuse d'optimisation de la morphologie. Le but de cette partie est donc de vérifier la reproductibilité des paramètres

structuraux des différents P3HT en considérant plusieurs lots différents d'un même P3HT, et de valider éventuellement ensuite la reproductibilité en terme de photostabilité et de performance.

La Figure IV 14 montre les mesures de régiorégularité déterminées par spectroscopie RMN (comme expliqué au chapitre 2) obtenues pour différents lots de chaque P3HT. Nous rappelons que les deux lots de P3HT AL02 sont strictement différents alors que, pour les trois autres P3HT, il s'agit du même lot de P3HT mais acheté à des dates différentes.

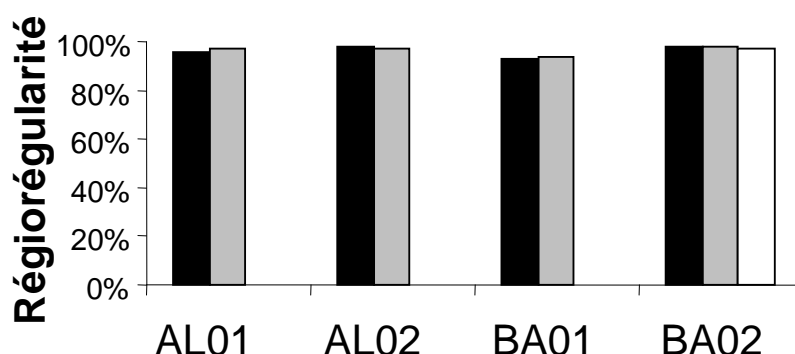


Figure IV 14. Mesures comparées de la régiorégularité de différents lots de P3HT : lot 1 (noir), lot 2 (gris) et lot 3 (blanc).

Nous remarquons que les mesures de la regio-regularité d'un lot à l'autre d'un même P3HT sont très reproductibles, l'infime différence étant liée à l'erreur sur la mesure.

Le poids moléculaire est également un paramètre important à prendre en compte lors de l'étude de la reproductibilité. En effet, nous avons montré d'une part que le poids moléculaire a une influence majeure sur les performances d'un dispositif et d'autre part que les caractérisations fines effectuées au laboratoire pouvaient largement différer de la valeur annoncée par le fournisseur. Par conséquent, il est nécessaire de s'assurer que la valeur du poids moléculaire est identique d'un lot à l'autre d'un même P3HT. La Figure IV 15 montre les valeurs calculées par chromatographie d'exclusion stérique (cf chapitre 2) du poids moléculaire pour trois différents lots du P3HT BA02, en caractérisant l'erreur sur la mesure par une double injection de la solution.

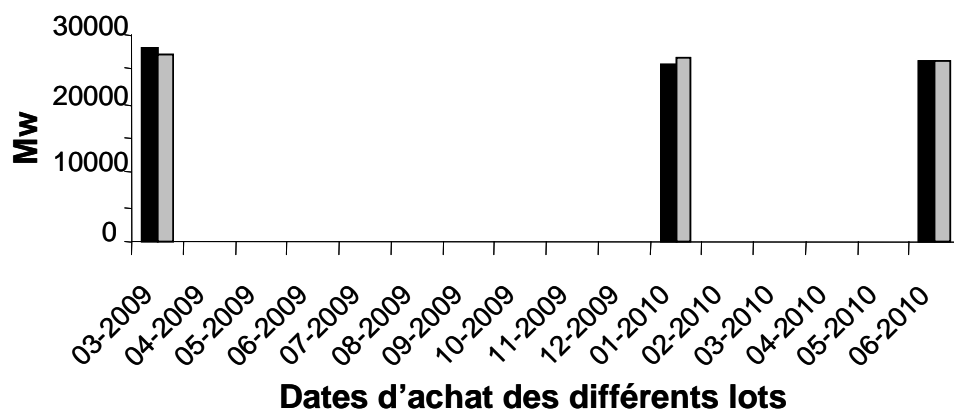


Figure IV 15. Mesures comparées du poids moléculaire pour trois lots différents du BA02 (même lot acheté à trois dates différentes).

Comme pour la régiorégularité, nous observons une bonne reproductibilité des mesures.

En terme de cristallinité, une bonne reproductibilité est également observée par DRX d'un lot à l'autre comme nous pouvons le voir pour deux lots différents du P3HT BA02 sur la Figure IV 16 pour lesquels les deux spectres DRX sont strictement superposés.

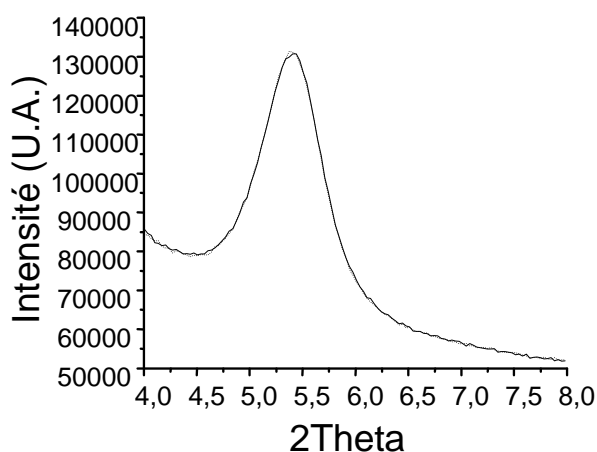


Figure IV 16. Spectres DRX comparés de deux lots différents de BA02.

Nous avons mis en évidence, dans le chapitre 3, l'influence de la pureté du P3HT sur sa photostabilité. En effet, nous avons observé que la présence d'impureté dans le P3HT a un effet dramatique sur sa vitesse de photodégradation. La pureté d'un P3HT s'avère donc être également un point primordial à maîtriser pour valider la stabilité et les performances du dispositif. Cependant, comme l'évaluation du taux de pureté n'est pas aisée du fait qu'elle

n'est pas effectuée au laboratoire et nécessite une quantité importante de P3HT sacrificiel (voir chapitre 2), nous avons eu l'idée d'évaluer la reproductibilité de la pureté du P3HT d'un lot à l'autre par la détermination de la vitesse de photo-oxydation. La Figure IV 17 montre d'une part les grandeurs photovoltaïques caractéristiques des dispositifs ainsi que la vitesse de photodégradation des trois lots différents de BA02 (a) et d'autre part les courbes I(V) de ces différents lots (b).

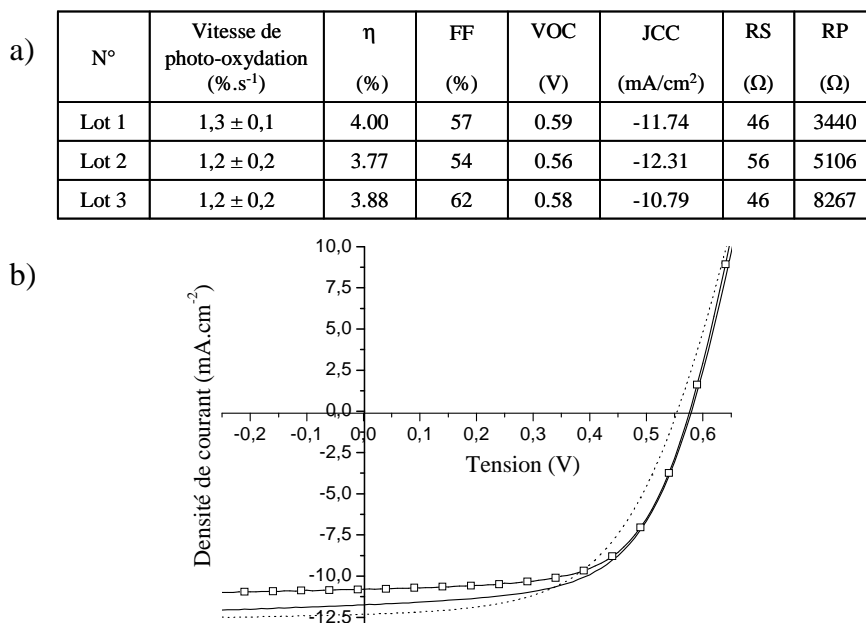


Figure IV 17. (a) Vitesse de photo-oxydation et propriétés PV de trois lots différents de P3HT BA02. (b) Caractéristiques I(V) sous illumination AM 1.5 à 100 mW cm⁻² de cellules solaires de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₀BM/Al de trois lots différents de P3HT BA02 : lot 1 (trait plein), lot 2 (pointillé) et lot 3 (-□-).

Ces résultats montrent également une bonne reproductibilité des propriétés photovoltaïques (différence de moins de 5%) ainsi qu'une bonne reproductibilité de la vitesse de photo-oxydation. Nous pouvons donc supposer que la reproductibilité en termes de pureté d'un lot de P3HT à l'autre est satisfaisante.

Pour conclure, ces résultats en termes de reproductibilité s'avèrent très encourageants. Nous pouvons ainsi confirmer que l'étape fastidieuse d'optimisation de la morphologie de la couche active n'est pas à refaire quand un nouveau lot d'un même P3HT

est acheté. Ce résultat est particulièrement intéressant en vue d'une commercialisation en masse de ce type de structure.

CONCLUSION

En combinant des analyses spectroscopiques de DRX et de RPE, nous avons pu caractériser la couche active avant et après recuit, et ce en fonction de la microstructure du P3HT. Plusieurs informations ont ainsi été obtenues.

Premièrement, nous avons caractérisé l'effet de la mise en mélange du P3HT avec le PC₆₀BM sur les propriétés morphologiques et/ou optoélectroniques. Le simple mélange du P3HT avec le PC₆₀BM entraîne une diminution de la cristallinité du P3HT quel que soit le P3HT considéré. Pour des mélanges en ratio 1:0,8, le PC₆₀BM désactive efficacement l'état singulet du polymère par un phénomène de transfert électronique, phénomène mis en évidence par le piégeage de la fluorescence du polymère. Les analyses RPE in-situ ont révélé la formation du radical cation P3HT^{•+} et du radical anion PC₆₀BM^{•-} générés par transfert de charge photo-induit. Ce transfert de charge est plus efficace dans les P3HT peu régioréguliers, et il n'est pas exclu qu'il fasse intervenir les impuretés contenues dans ces matériaux.

Deuxièmement, nous avons tenté de déterminer quel paramètre structural conditionne le protocole de mise en œuvre permettant l'optimisation des performances en se basant sur les quatre P3HT étudiés dans ce mémoire. Nous avons focalisé notre attention sur le traitement thermique. En terme de morphologie, nous n'avons pas mis en évidence de différence notable entre les deux traitements préconisés par l'XLIM. On est en droit de se poser la question du calibrage des plaques chauffantes dans les deux laboratoires. Quant au transfert de charge, aucune conclusion définitive n'a pu être obtenue, la RPE ayant rencontré des problèmes techniques qui n'ont pu être résolus. Ce serait un point à considérer dans un travail ultérieur. Il est aussi important de noter que, dans cette étude, le recuit a été effectué sans la présence de la cathode qui limite la mobilité macromoléculaire par effet de confinement. La différence de performances entre les deux recuits pourrait en effet être attribuée à un effet d'interface couche active/cathode. Sachant qu'une faible modification des interfaces peut avoir des conséquences très importantes sur les propriétés photovoltaïques, il serait intéressant, dans un travail ultérieur, de faire l'autopsie d'un dispositif complet. C'est cette approche que nous avons mise en œuvre dans le chapitre suivant.

Troisièmement, nous avons mis en évidence la bonne reproductibilité des lots de P3HT dans le temps, tant en terme de microstructure, que de performances de cellules réalisées. Ce résultat est particulièrement encourageant pour le développement de la filière photovoltaïque organique.

Chapitre 5 : Vieillissement du
mélange P3HT/PC₆₀BM au
sein de la cellule

INTRODUCTION

Au cours d'une précédente thèse au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire a été abordé l'étude du vieillissement photochimique de la couche active P3HT/PC₆₀BM déposée sur substrat inerte, puis au sein d'une cellule incomplète, c'est-à-dire sans cathode. Le choix de ne pas déposer de cathode sur la couche active avait été motivé par des raisons pratiques. Il a alors été montré que la morphologie du mélange P3HT/PC₆₀BM est instable à long terme, et suggéré que la présence de la cathode devrait permettre de ralentir cette séparation de phase sans pour autant modifier le phénomène observé. Dans le cadre de la présente thèse, nous nous sommes efforcés d'étudier l'évolution photochimique de la couche active au sein d'une cellule soumise au vieillissement. L'objectif est de chercher à évaluer dans quelle mesure le vieillissement photochimique de la couche active participe à la perte des performances de la cellule. Comme nous le montrerons, faire l'autopsie d'une cellule pour analyser la couche active pose un grand nombre de difficultés, mais doit permettre de répondre à la question suivante : le vieillissement d'une couche active sans cathode est-il représentatif du vieillissement de la couche active au sein de la cellule ?

Après avoir dans une première partie reporté le vieillissement photochimique et thermique du mélange P3HT/PC₆₀BM, déposé sur différentes couches tampon (verre, PEDOT :PSS, V₂O₅, MoO₃), nous consacrerons la deuxième partie de ce chapitre à l'étude de systèmes complets, de structure standard Al/couche active/PEDOT-PSS/ITO/verre, réalisés par nos partenaires XLIM dans le cadre du projet ANR VISTASOLOR. Nous avons tout d'abord analysé ces cellules avant vieillissement pour mettre en évidence l'effet sur la couche active de l'évaporation de la cathode et du recuit après son évaporation. Nous avons aussi étudié l'effet de la nature de la couche active. Puis les cellules ont été soumises à une irradiation en condition de vieillissement artificiel accéléré sous atmosphère inerte. Nous montrerons que la fragilité de ces cellules n'a pas permis de réaliser une étude des plus complètes.

Nous avons fait partie d'une collaboration inter-laboratoire dont l'objectif est d'étudier et d'identifier les mécanismes de vieillissement de cellules correspondant à l'état de l'art. Cette collaboration a été mise en place au cours du congrès « International Summits on Organic photovoltaic Stability » (ISOS). Dans le chapitre bibliographique, nous avons montré

que la dégradation des cellules photovoltaïques organiques est un processus complexe, qui se manifeste par de nombreux phénomènes concomitants. Ainsi, toutes les parties du dispositif peuvent être affectées. Chaque laboratoire impliqué dans la collaboration ISOS utilisant les techniques analytiques qu'il maîtrise plus particulièrement, la complémentarité doit permettre d'identifier les mécanismes de vieillissement responsables des pertes de performance du dispositif. Les analyses non destructives ont déjà été exploitées, ce qui n'est pas le cas des analyses destructives (TOF-SIMS, TEM...). Nous avons fait partie du groupe réalisant ces analyses destructives, et notre apport est d'étudier la couche active par spectroscopie UV-visible, émission de fluorescence et par microscopie AFM. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous confronterons donc les résultats que nous avons obtenus concernant l'évolution de la couche active des cellules aux mécanismes de vieillissement suggérés à l'issue des analyses non destructives pour rendre compte de la perte de performance des dispositifs [287].

I. Etude de l'évolution de la couche active dans une cellule solaire soumise au vieillissement

Nous avons étudié des dispositifs complets de structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₀BM/Al préparés par nos partenaires XLIM dans le cadre du projet ANR VISTASOLOR. Pour réaliser ces cellules, les deux P3HT très régioréguliers AL02 et BA02 (RR \approx 98 %) ont été utilisés. Deux ratios P3HT/PC₆₀BM ont été choisis : 1:1 et 1:0,8. Nous avons analysé la couche active des dispositifs à côté de la cathode et sous la cathode, après son arrachement par la délicate méthode dite du « scotch tape », afin de mettre en évidence l'effet sur la couche active de l'évaporation de la cathode et du recuit après son évaporation. Des analyses par spectroscopie UV-Visible et Raman et par émission de fluorescence ont été réalisées. La morphologie du mélange P3HT/PC₆₀BM a été étudiée par imagerie AFM, microscopie optique et microfluorescence. L'objectif de cette étude est de comprendre l'évolution de la couche active dans une cellule solaire soumise à une irradiation en condition de vieillissement artificiel accéléré à 60 °C en absence d'oxygène, et l'impact de ce vieillissement sur l'évolution des performances.

1 Vieillissement du mélange P3HT/PC₆₀BM dans une cellule incomplète

1.1 Vieillissement « test » du mélange P3HT/PC₆₀BM

Après avoir montré que les constituants de la couche active possèdent une grande photostabilité sur substrat inerte [20], Manceau et al. ont étudié le comportement du mélange P3HT/PC₆₀BM déposé sur une couche de PEDOT-PSS [188]. Ainsi, ils se sont attachés à caractériser l'évolution au cours du vieillissement :

- de l'absorbance UV-visible, qui traduit la capacité de la couche active à générer des excitons ;
- de la morphologie du mélange, qui affecte à la fois la formation des charges libres (dissociation des excitons) et leur transport vers les électrodes.

Pour cela, des cellules photovoltaïques sans cathode ont été préparées. Le choix de ne pas déposer de cathode sur la couche active avait été motivé par des raisons pratiques. Certaines caractérisations sont en effet rendues beaucoup plus délicates, voire impossibles, par la présence d'une électrode métallique. De plus l'objectif de la thèse de M. Manceau était d'étudier l'influence spécifique du vieillissement de la couche active sur les propriétés du dispositif. Or il est bien connu que la cathode métallique est l'un des principaux points faibles des cellules en terme de stabilité [135-137]. Lorsqu'une cathode « classique » est utilisée (LiF / Al, Ca / Al...), on observe une chute des performances dès les premières heures d'irradiation, et ce même sous atmosphère inerte. Ceci est illustré sur la Figure V 1, où le rendement de conversion a été tracé en fonction de la durée de vieillissement sous irradiation continue (simulateur solaire AM 1.5G) en boîte à gants à 35°C. La structure de la cellule testée est la suivante : verre / ITO / PEDOT:PSS (180°C) / P3HT:PC₆₀BM (1 : 0,6) / LiF / Al. Après 50 heures d'irradiation, la perte de rendement est déjà de 20%, et par extrapolation on peut estimer que le rendement sera divisé par deux dès 200 heures d'exposition. Or la dégradation du mélange P3HT / PC₆₀BM intervient sur une échelle de temps beaucoup plus grande, de l'ordre de plusieurs centaines d'heures. Pour s'affranchir de ce problème, les couches actives avaient donc été irradiées sans cathode, qui a été déposée sur la couche active après vieillissement de cette dernière.

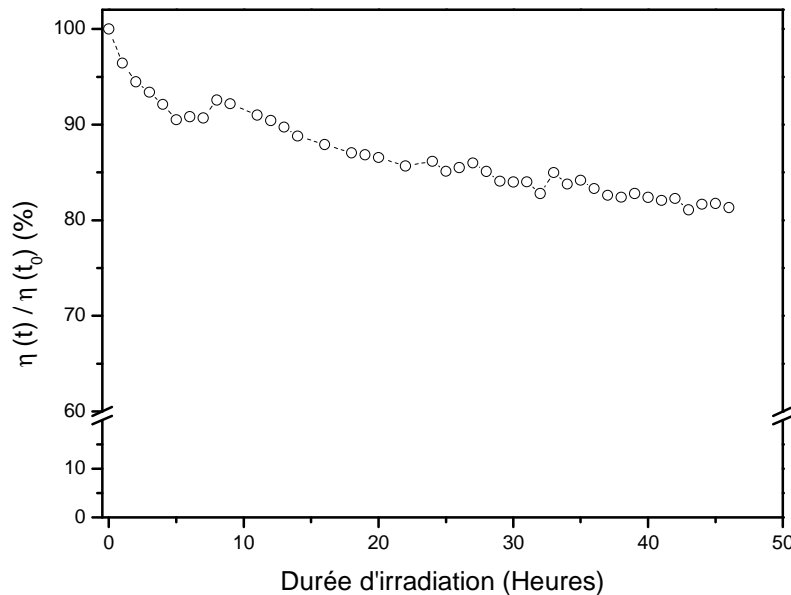


Figure V 1. Evolution du rendement de conversion d'une cellule au cours du vieillissement sous irradiation continue (simulateur solaire AM 1.5G) en boîte à gants à T = 35°C [188].

Nous allons reporter dans un premier temps les résultats obtenus par M. Manceau qui, au travers des modifications apportées à la préparation et à la composition des échantillons, a pu évaluer l'influence respective de différents facteurs sur le vieillissement de la couche active. Ces expériences ont permis d'apporter plusieurs résultats concernant le processus de dégradation de la couche active. A l'aide des données acquises, un schéma rendant compte de la dégradation du mélange P3HT / PC₆₀BM déposé sur PEDOT-PSS a été proposé [188] (Figure V 2).

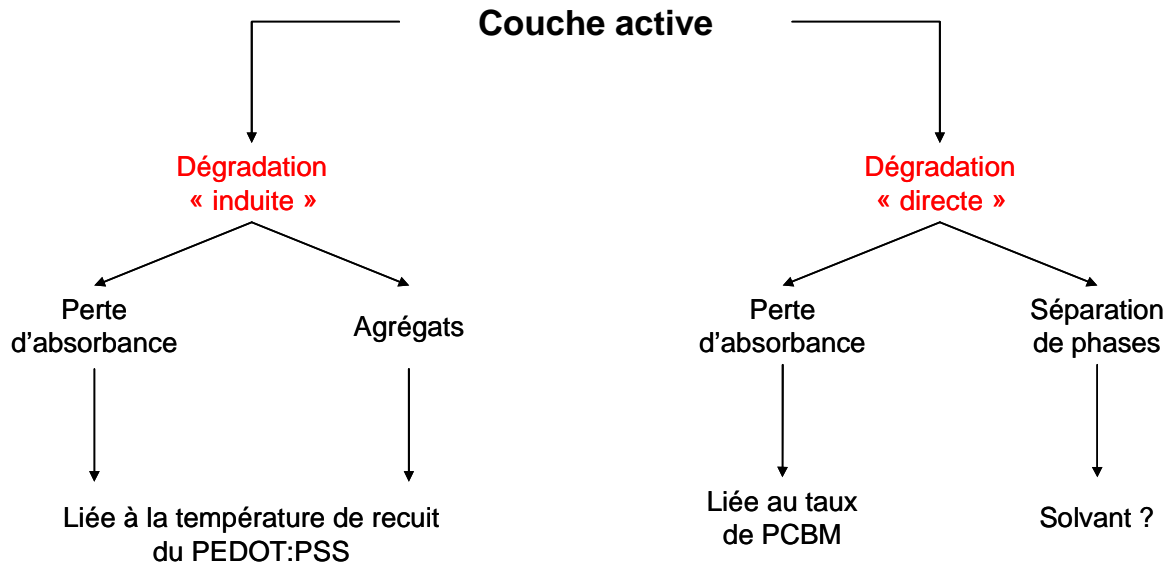


Figure V 2. Schéma de la dégradation du mélange P3HT / PC₆₀BM déposé sur Verre / ITO / PEDOT-PSS.

Le vieillissement photochimique de la couche active résulte donc de la combinaison d'une dégradation « induite » et d'une dégradation « directe ». La dégradation « induite » est liée à la présence de la couche de PEDOT-PSS, et peut être très largement ralentie, voire supprimée, en augmentant la température de recuit de cette couche. Quant à la dégradation « directe », elle provient à la fois :

- de l'instabilité photochimique du P3HT, la cinétique de ce processus étant alors gouvernée par le taux de PC₆₀BM ;
- de l'instabilité morphologique du mélange actif, liée à sa faible Tg (~ 40°C).

De plus, les données collectées indiquent que le système initialement le plus performant n'est malheureusement pas le plus stable. En effet, le rendement de photoconversion et la stabilité évoluent de façon inverse lorsque le taux de PC₆₀BM diminue.

En conclusion, le vieillissement de la couche active au sein d'une cellule (sans cathode) irradiée en absence d'oxygène est donc essentiellement un vieillissement thermique.

Pour caractériser ce vieillissement thermique, nous avons analysé un échantillon « témoin » qui a été recuit à 100°C sous vide pendant 100 heures de manière à provoquer une large séparation de phases [188]. Il est en effet connu qu'un recuit prolongé peut provoquer une séparation de phase menant à la formation de domaines de PC₆₀BM de taille supérieure à 100 µm [91, 288]. Nous avons analysé l'échantillon recuit par microscopie de fluorescence. Les propriétés de fluorescence du P3HT et du PC₆₀BM peuvent en effet permettre la caractérisation de variations spatiales de l'émission [91] ; des mesures ont également été réalisées sur des dépôts d'un seul composant, c'est à dire de P3HT et de PC₆₀BM pur. La Figure V 3 montre la formation de domaines sombres sur l'image de micro-fluorescence de l'échantillon vieilli 100 heures à 100 °C. Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 405$ et 436 nm) présentés sur la Figure V 3 confirment le fait que les domaines sombres sont des agrégats de PC₆₀BM dispersés au sein d'une matrice riche en P3HT. En effet, on peut noter que le spectre d'émission de la matrice se superpose quasiment avec celui du P3HT (émission à 625 et 675 nm), alors que celui des domaines sombres ressemble à celui du PC₆₀BM (émission vers 725 nm).

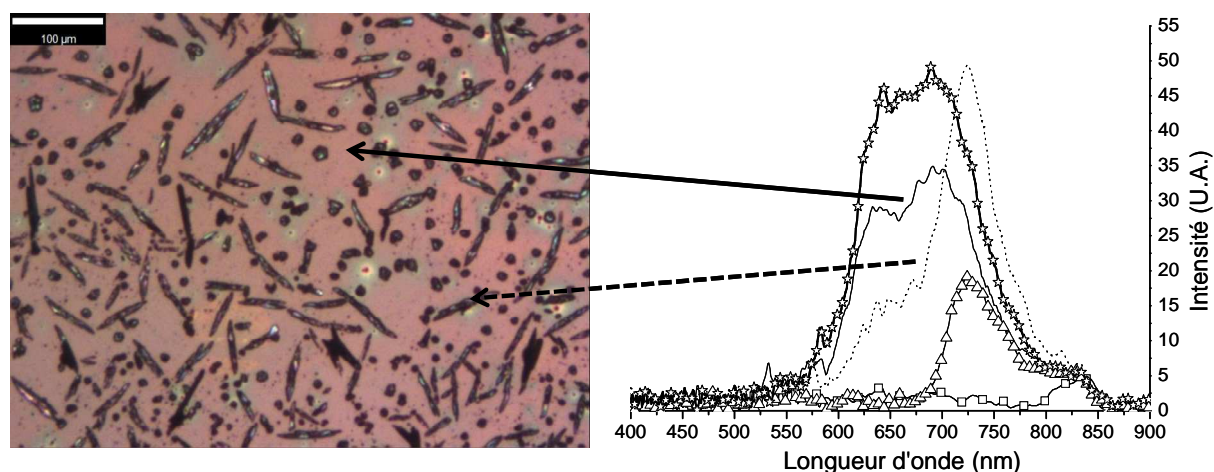


Figure V 3. (gauche) Image par transmission de la surface d'un film de P3HT/PC₆₀BM recuit 100 h à 100°C. (droite) Spectres d'émission de fluorescence associés aux deux domaines de cet échantillon, ainsi que les spectres du P3HT (☆), du PC₆₀BM (△), et de la couche active sans recuit (□).

Pour compléter cette étude, nous avons au cours de cette thèse développé deux autres outils analytiques, à savoir la microscopie Raman et la microscopie à force atomique (AFM).

Une analyse de l'échantillon vieilli 100 heures à 100 °C avec un microspectromètre Raman a été réalisée. Les résultats sont présentés sur la Figure V 4. Des domaines sombres d'environ 10 µm de diamètre sont observés, et le spectre Raman des zones sombres et claires a été comparé au spectre Raman du P3HT pur et du PC₆₀BM pur, ainsi que nous l'avons fait en microscopie de fluorescence. La comparaison des spectres Raman confirme que les domaines sombres sont des agrégats de PC₆₀BM (bande centrée à 1469 cm⁻¹ caractéristique d'une des nombreuses vibrations de la cage fullerène du PC₆₀BM), et que les zones claires sont riches en P3HT (bandes à 1450-1470 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C=C symétrique du cycle thiophénique dans le plan, et à 1380 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C-C du cycle [252]). De façon plus générale, lors de l'étude d'un mélange P3HT/PC₆₀BM, la bande principale caractéristique du PC₆₀BM (1469 cm⁻¹) peut être masquée par la bande principale du P3HT à 1450-1470 cm⁻¹. Par conséquent, nous nous focaliserons sur les deux bandes caractéristiques du P3HT puisqu'elles sont sensibles à la délocalisation du système électron- π (longueur de conjugaison) des chaînes macromoléculaires de P3HT [253, 254]. Janssen et al. ont en effet montré qu'un décalage de la bande à 1448 cm⁻¹ du P3HT vers les grands nombres d'onde, à savoir 1462 cm⁻¹, accompagné d'un élargissement traduit une diminution de la cristallinité du P3HT et une diminution de la longueur de conjugaison le long du squelette du polymère [86]. Nous rappelons que la bande caractéristique de la liaison C=C du P3HT peut avoir deux caractéristiques : soit une caractéristique centrée à 1450 cm⁻¹ assignée à la formation d'espèces agrégées du P3HT, soit une caractéristique centrée à 1470 cm⁻¹ assignée aux espèces P3HT non agrégées [253].

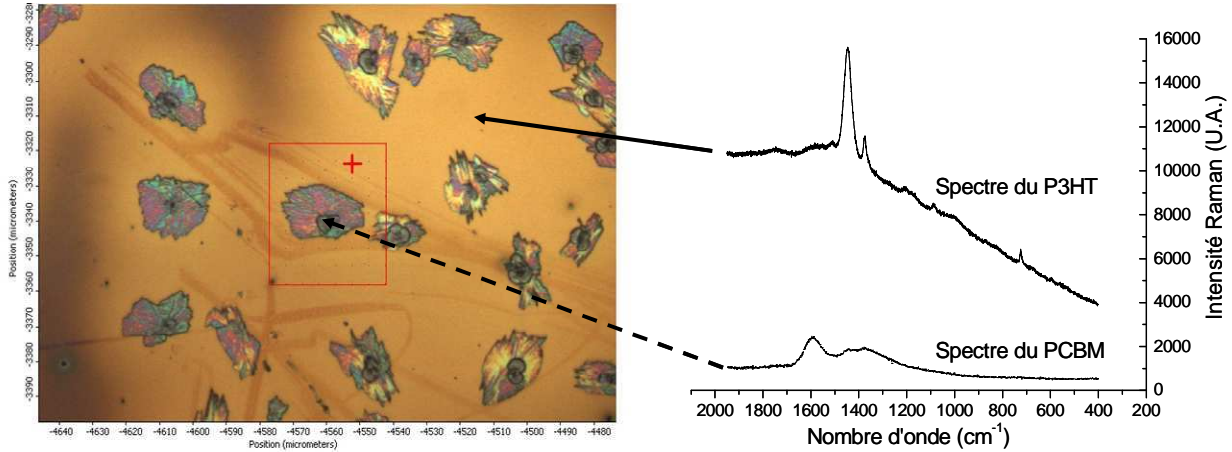


Figure V 4. Identification des zones sombres et des zones claires d'un échantillon recuit 100 heures à 100 °C par imagerie optique couplée à la spectroscopie Raman.

Enfin, une analyse par microscopie AFM offre également le moyen de caractériser la surface de la couche active. L'image en phase d'une couche active P3HT/PC₆₀BM sans recuit présente une structure fine et homogène (Figure V 5 (a)). Sur l'image AFM en phase de l'échantillon recuit 100 heures à 100 °C, nous pouvons observer la présence de larges domaines (Figure V 5 (b)) qui correspondent à des agrégats de PC₆₀BM (voir image du PC₆₀BM pur sur la Figure V 5 (c)).

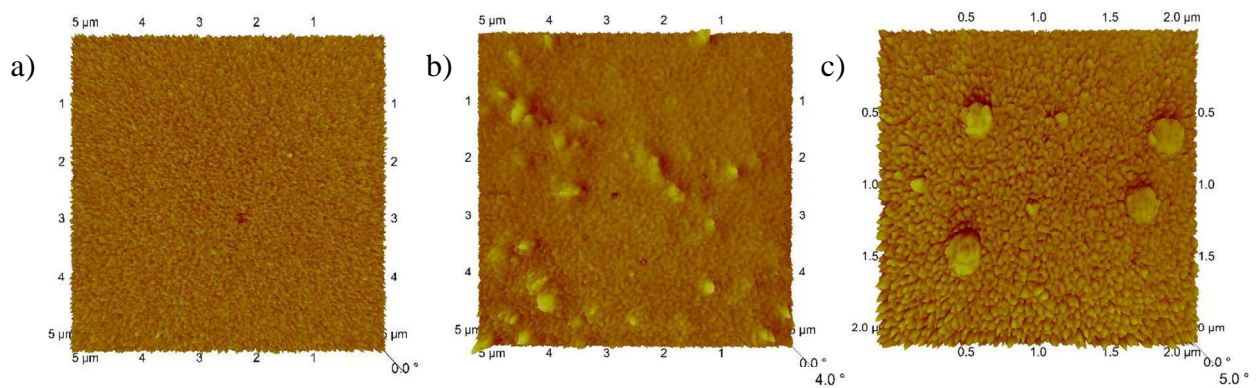


Figure V 5. Images en phase obtenues par AFM en mode « tapping » de la surface (a) d'un film de P3HT/PC₆₀BM avant recuit, (b) après un recuit de 100 heures à 100 °C et (c) d'un film de PC₆₀BM pur.

A l'échelle du laboratoire, le *spin-coating* est le moyen de mise en œuvre des cellules le plus employé, puisqu'à partir d'une solution, il permet de réaliser des dépôts homogènes

d'épaisseur contrôlée. Lorsque cette technique est utilisée, le film obtenu se trouve dans un état hors équilibre où la séparation des phases est quasi-inexistante. Comme cela a été démontré par de nombreuses études, l'application d'un traitement thermique permet d'engendrer une réorganisation morphologique due à la migration du PC₆₀BM dans la matrice polymère [24, 82, 86, 92, 94, 258, 289]. Cette réorganisation conduit à la formation de fibrilles de P3HT distribuées de façon homogène dans une matrice principalement composée de nanocristaux de PC₆₀BM et de P3HT amorphe. Ceci va avoir les conséquences suivantes :

- une augmentation de l'ordre et donc de la cristallinité dans les domaines P3HT [258], d'où une plus grande absorption de la lumière [86], et une meilleure conduction des trous [45, 290];
- une croissance de *clusters* de PC₆₀BM [92], d'où la création de chemins de percolation dont l'existence se traduit par l'amélioration du transport et de l'extraction des électrons [45];
- une baisse du potentiel d'ionisation du P3HT, ce qui facilite la formation des porteurs de charges libres [291].

En termes de propriétés photovoltaïques, un recuit conduit généralement à une légère baisse de la tension de circuit ouvert (V_{OC}), largement compensée par la hausse du courant de court-circuit (J_{CC}) et du facteur de forme (FF).

Cette morphologie optimisée doit bien sûr être conservée pendant toute la durée de vie de cellule.

En se basant sur les analyses de l'échantillon recuit 100 heures à 100°C, nous avons donc montré que, par microscopie Raman et AFM - techniques auxquelles il convient d'ajouter la spectroscopie UV-visible - il sera possible de suivre l'évolution de la morphologie de la couche active d'une cellule solaire organique à base de P3HT/PC₆₀BM au cours de l'étape de recuit, puis au cours de celle d'utilisation de la cellule, c'est-à-dire sous irradiation. La microscopie de fluorescence permettra d'évaluer le transfert de charge entre le P3HT et le PC₆₀BM ; les spectroscopies UV-visible, Raman et l'analyse AFM permettront quant à elles le suivi de la morphologie du mélange.

1.2 Vieillissement photochimique à l'air ambiant de mélanges P3HT/PC₆₀BM

Comme précédemment pour les P3HT, des mélanges P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:1 ont été irradiés dans l'enceinte SEPAP 12/24 et dans l'enceinte SUNTEST à 60°C et à l'air ambiant.

La diminution de la bande d'absorption du P3HT nous a permis de déterminer la vitesse initiale de dégradation de la couche active. Les valeurs obtenues dans les deux enceintes de vieillissement sont reportées dans le Tableau V 1.

	SEPAP	Suntest
Vitesse de dégradation (x10 ⁻⁴ mol.cm ⁻³ .h ⁻¹)	0,078 ± 0,006	0,17 ± 0,01

Tableau V 1. Vitesses de dégradation de la couche active dans les deux enceintes de photovieillissement.

Dans tous les cas, la vitesse de dégradation de la couche active est plus lente que celle du P3HT pur déterminée dans le paragraphe II. 1. du chapitre 3 (tableau III.1.). Par exemple, dans le cas d'un photovieillissement dans l'enceinte SEPAP 12/24, le PC₆₀BM ralentit la vitesse de photodégradation du P3HT d'un facteur 9. L'effet stabilisant du PC₆₀BM sur le P3HT au sein de la couche active est confirmé [147, 164]. Rappelons premièrement que le PC₆₀BM possède une absorbance relativement élevée, et particulièrement dans le domaine UV. Il absorbe donc une partie du rayonnement incident, diminuant ainsi l'énergie lumineuse atteignant le P3HT (effet filtre). La vitesse de dégradation du P3HT étant liée à l'intensité lumineuse absorbée, et surtout résultant essentiellement de l'absorption des photons UV, la présence du PC₆₀BM réduit donc cette vitesse. Deuxièmement, le PC₆₀BM désactive l'état excité singulet du P3HT par transfert électronique. Ceci constitue d'ailleurs l'un des principes de base du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Les réactions photochimiques impliquant les états excités du P3HT sont donc inhibées en présence de PC₆₀BM. Troisièmement, à l'image du fullerène C₆₀, le PC₆₀BM agit comme un piège à radicaux.

En ce qui concerne le vieillissement dans l'enceinte SUNTEST, l'effet stabilisant du PC₆₀BM est moindre puisque le ratio P3HT versus P3HT/PC₆₀BM n'est que d'un facteur 3. Cette différence observée entre les deux enceintes de photovieillissement est attribuée à l'effet filtre moins important du PC₆₀BM dans l'enceinte SUNTEST : la source utilisée émet beaucoup plus de photons visible que celles de l'enceinte SEPAP 12/24, et l'effet filtre du PC₆₀BM concerne essentiellement le domaine UV.

On peut donc conclure que, au cours des tests de photovieillissement effectués dans l'enceinte SEPAP 12/24, on accentue l'effet stabilisant du PC₆₀BM.

1.3 Vieillissement photochimique de mélanges P3HT/PC₆₀BM en absence d'oxygène

1.3.1 Influence de la nature du mélange

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la nature du mélange P3HT/PC₆₀BM, c'est à dire l'influence de la microstructure du P3HT et celle du ratio P3HT/PC₆₀BM. Nous rappelons que les deux P3HT utilisés pour cette étude, BA02 et AL02, ont une régiorégularité équivalente (RR \approx 98 %). Par contre, ils diffèrent de par leur poids moléculaire : 26 000 g mol⁻¹ pour le P3HT BA02 et 90 000 g mol⁻¹ pour le P3HT AL02 respectivement. Les deux ratios comparés sont 1:1 et 1:0,8.

Dans un premier temps, nous comparons les spectres UV-visible des différents mélanges P3HT/PC₆₀BM avant vieillissement (Figure V 6). En accord avec les résultats présentés dans le chapitre 4, les mélanges ont été recuits à 150 °C pendant 30 min (AL02) et 50 min (BA02).

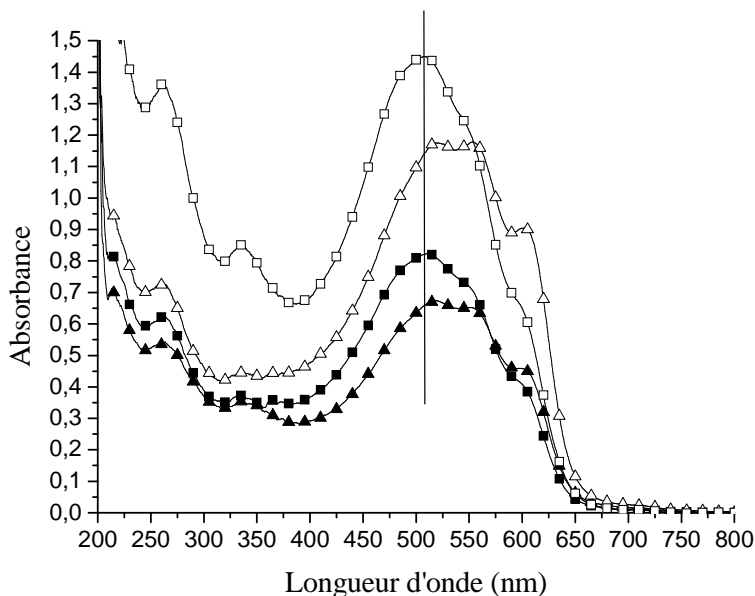


Figure V 6. Spectres UV-visible de films sur KBr à base d'AL02:PC₆₀BM (■) et de BA02:PC₆₀BM (▲) en ratio 1:1 (symbole plein) et 1:0,8 (symbole vide) recuit à 150 °C pendant 30 min (AL02) et 50 min (BA02).

Sur la Figure V 6, nous notons la meilleure structuration d'un film à base de P3HT BA02 par rapport à un film à base de P3HT AL02 : la bande à 600 nm caractéristique du « π - π^* stacking » est plus intense sur les spectres des mélanges à base de P3HT BA02. Elle n'apparaît que sous forme d'un épaulement dans le cas des mélanges à base de P3HT AL02. Il en est de même pour le maximum d'absorption, qui est à 518 nm pour les films à base de P3HT BA02, alors qu'il est observé à 508 nm dans le cas des dépôts à base de P3HT AL02.

Nous avons soumis ces films à un vieillissement artificiel accéléré en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène, ce qui provoque une diminution de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde (> 450 nm). La Figure V 7 montre la diminution de l'absorbance du mélange BA02/PC₆₀BM en ratio 1:1 au cours du vieillissement.

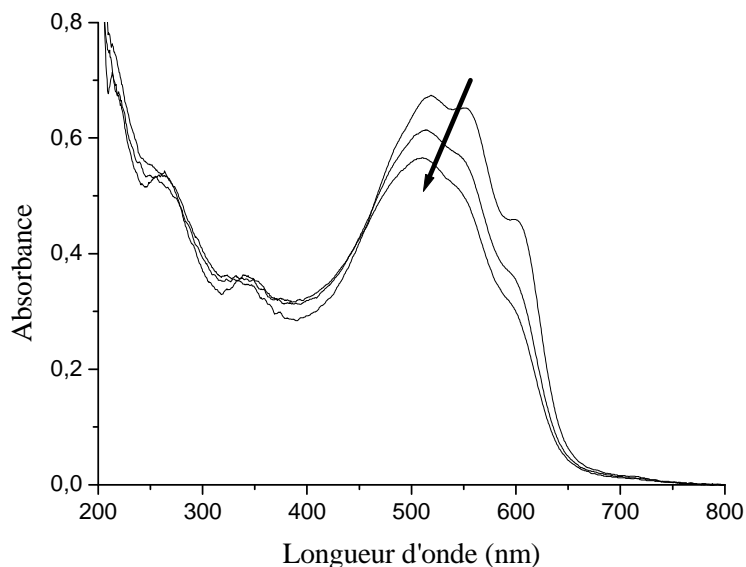


Figure V 7. Evolution de l'absorbance du mélange P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:1 après 500 heures et 1000 heures de vieillissement artificiel accéléré.

La première conclusion issue de ces résultats est donc que le P3HT se dégrade sous l'effet de la lumière, et ce en dépit de l'absence d'oxygène et de la présence de PC₆₀BM. Les cinétiques de dégradation des quatre films au cours du temps sont reportées sur la Figure V 8.

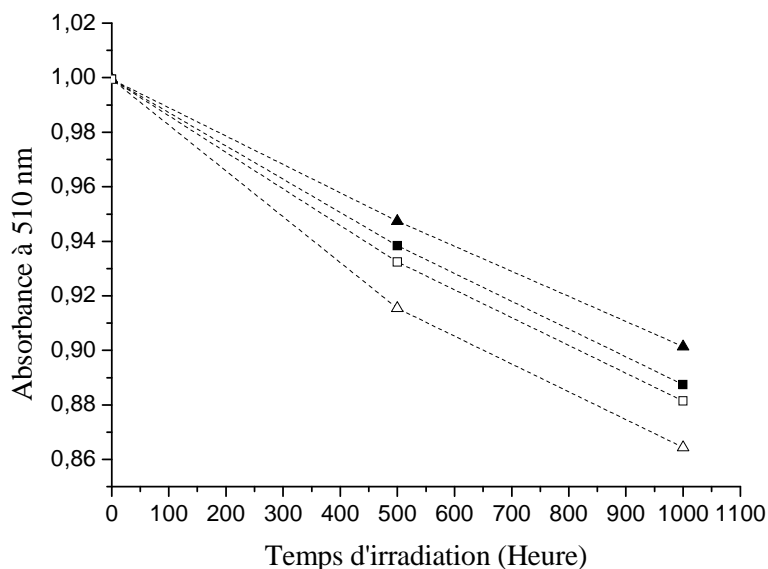


Figure V 8. Cinétique de photolyse des mélanges AL02:PC₆₀BM (-■-) et BA02:PC₆₀BM (-▲-) en ratio 1:1 (symbole plein) et 1:0,8 (symbole vide) recuit à 150 °C pendant 30 min (AL02) et 50 min (BA02) : Absorbance à 510 nm.

Les courbes reportées sur la Figure V 8 montrent que, dans tous les cas de figure, la dégradation des mélanges P3HT/PC₆₀BM est faible après 1000 heures de vieillissement : moins de 15% de la valeur initiale.

Nous pouvons aussi remarquer que les mélanges P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:0,8 se dégradent plus vite que les mélanges P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:1. Ce résultat a déjà été reporté par Manceau et al. [188] et est attribué à l'effet stabilisant du PC₆₀BM dans le cas d'une irradiation en enceinte SEPAP 12/24. Par contre, la différence de vitesse de dégradation d'un ratio à l'autre n'est pas la même en fonction du P3HT. La différence de vitesse de dégradation entre les deux ratios pour les films à base d'AL02/PC₆₀BM est plus faible que dans le cas des films à base de BA02/PC₆₀BM. La différence de poids moléculaire entre les deux P3HT peut permettre d'expliquer ce résultat. Le P3HT AL02 possède un haut poids moléculaire : 90 000 g mol⁻¹. Hiorns et al. ont montré qu'avec un P3HT de haut poids moléculaire, les chaînes de polymère ont tendance à s'enchevêtrer et ce comportement est en défaveur d'une bonne organisation des chaînes à l'état solide [17]. Comme les chaînes sont longues, le système a tendance à être figé, c'est-à-dire que la diffusion du PC₆₀BM au sein de la matrice polymère est réduite. A l'opposé, Ma et al. ont mis en évidence le fait que le PC₆₀BM diffuse rapidement dans le cas d'un mélange avec un P3HT de bas poids moléculaire [126]. De plus, Kline et al. ont mis en évidence qu'un film à base de P3HT/PC₆₀BM avec un P3HT de bas poids moléculaire est beaucoup plus sensible aux conditions de mise en œuvre [121]. L'interface entre le P3HT et le PC₆₀BM serait donc toujours en mesure d'être optimisée quand le taux de PC₆₀BM augmente dans le cas du mélange à base de P3HT de bas poids moléculaire (BA02), ce qui ne serait pas le cas pour des mélanges à base de P3HT AL02.

L'évolution de la morphologie des différents films a été analysée par spectroscopie Raman (Figure V 9).

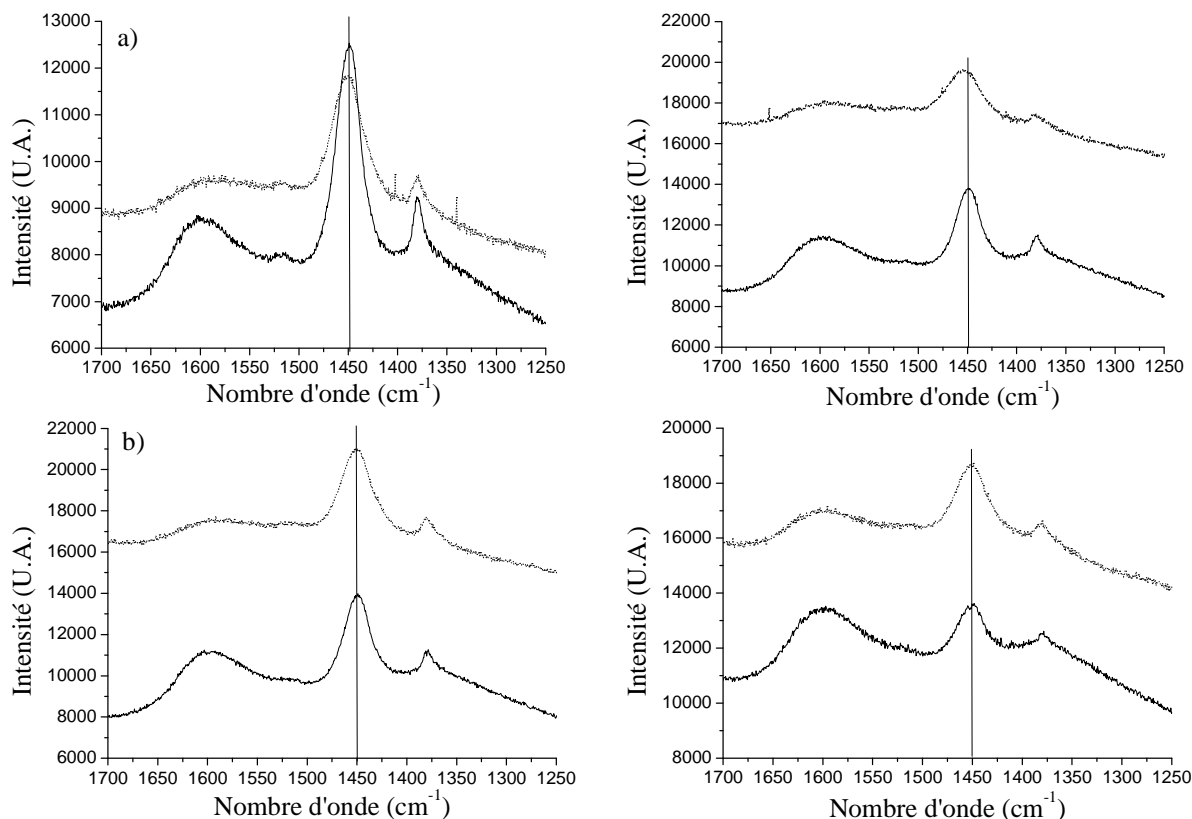


Figure V 9. Spectres Raman avant vieillissement (trait plein) et après 500 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 (pointillé) de films à base de P3HT/PC₆₀BM initialement recuit à 150°C sur substrat inerte : films à base de P3HT BA02 (a) et AL02 (b) en mélange avec le PC₆₀BM en ratio 1:1 (gauche) et 1:0,8 (droite).

Nous rappelons en préambule que le décalage de la bande du P3HT à 1450 cm⁻¹ vers les grands nombres d'onde (1462 cm⁻¹) accompagné d'un élargissement révèle une diminution de la cristallinité du P3HT polymère [255].

On peut tout d'abord noter que tous les échantillons avant irradiation ont une bande à 1450 cm⁻¹ : la cristallinité du P3HT dans chaque mélange a donc été optimisée par le recuit. Cette bande ne se décale pas au cours du vieillissement pour les films à base d'AL02/PC₆₀BM ce qui montre que la morphologie est inchangée. A l'opposé, un décalage de la bande à 1450 cm⁻¹ est observé pour les deux films à base de BA02/PC₆₀BM : de 2 cm⁻¹ pour le ratio 1:1 et un décalage plus important de 4 cm⁻¹ pour le ratio 1:0,8 ; en parallèle, dans les deux cas, la bande s'élargit. Ces résultats suggèrent une perte de cristallinité au cours du vieillissement pour les mélanges à base de P3HT BA02. Comme nous l'avons dit précédemment, la mobilité

des macromolécules dans le P3HT BA02 est grande du fait de chaînes courtes, et la morphologie optimisée par le recuit n'est pas stable au cours du vieillissement qui est effectué à 60°C.

Nous avons aussi suivi l'évolution de l'émission de fluorescence des mélanges au cours du photovieillissement. Les spectres reportés sur la Figure V 10 montrent qu'avant vieillissement, la fluorescence du P3HT n'est pas totalement piégée par le PC₆₀BM.

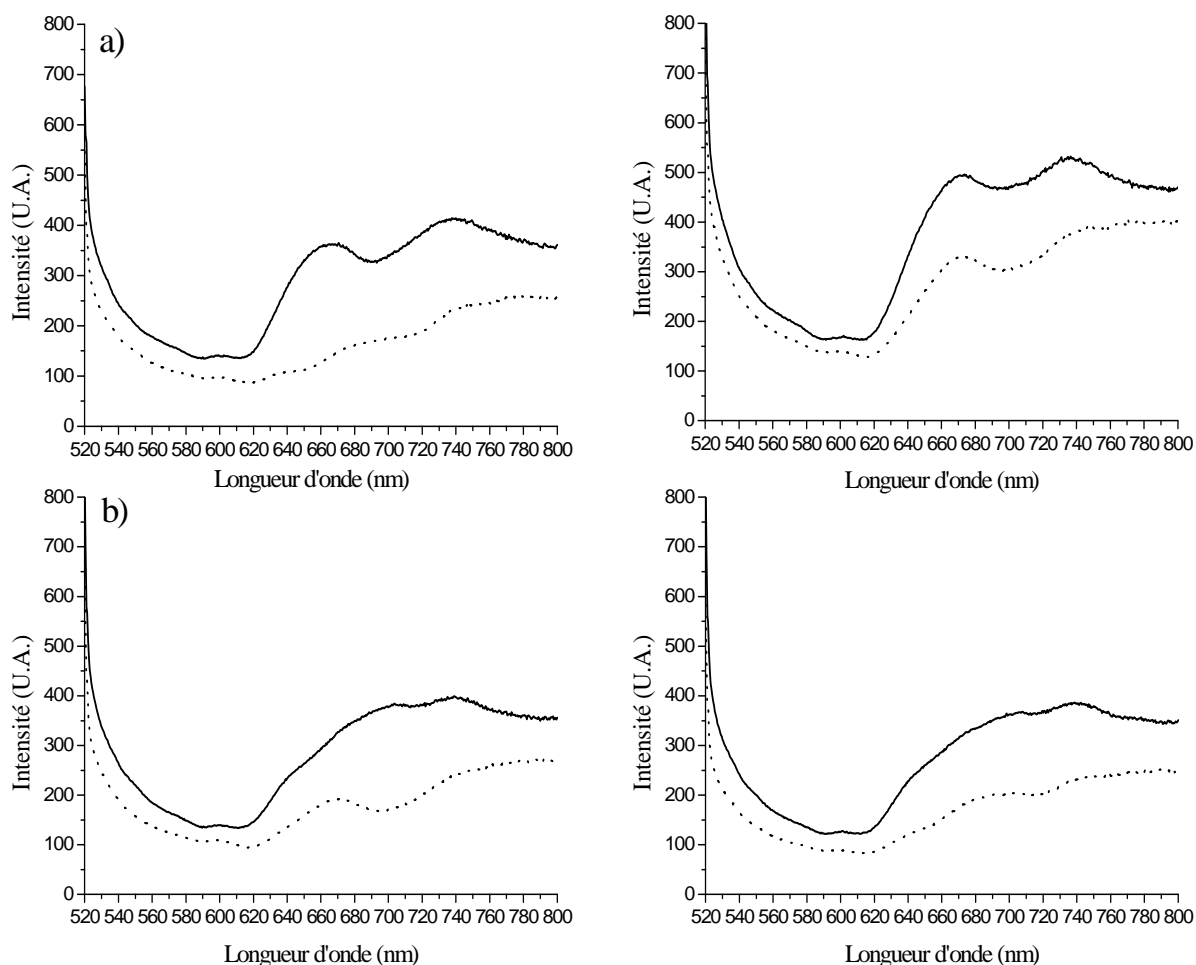


Figure V 10. Spectres d'émission de fluorescence avant vieillissement (trait plein) et après 1000 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 (pointillé) de films à base de P3HT/PC₆₀BM initialement recuit à 150°C sur substrat inerte : films à base de P3HT BA02 (a) et AL02 (b) en mélange avec le PC₆₀BM en ratio 1:1 (gauche) et 1:0,8 (droite).

Si on compare l'émission de fluorescence des P3HT purs (cf chapitre 3, paragraphe I.1., Figure III.2.) par rapport aux mélanges, l'intensité de fluorescence, du fait de la présence

du PC₆₀BM, est diminuée d'un facteur 3 pour le P3HT BA02 et d'un facteur 1,7 pour le P3HT AL02. Comme cela était prévisible, la fluorescence du P3HT BA02 est moins intense dans le cas d'un mélange en ratio 1:1 qu'en ratio 1:0,8. Par contre, passer d'un mélange 1:0,8 à 1:1 n'a pas d'influence significative sur l'émission de fluorescence dans le cas du P3HT AL02. Cet effet pourrait être attribué aux chaînes longues de ce P3HT, limitant la diffusion du PC₆₀BM comme nous l'avons observé avec les analyses précédentes. L'interface P3HT/PC₆₀BM serait donc quasiment inchangée d'un ratio à l'autre ce qui se traduit par un transfert de charge également inchangé.

Les spectres reportés sur la Figure V 10 montrent que 1000 h de photovieillissement en absence d'oxygène provoquent une disparition quasi-totale de la fluorescence. Comme cela a été suggéré lors de l'étude du photovieillissement des P3HT purs, la désactivation de l'état excité singulet du P3HT interviendrait via un transfert efficace d'énergie vers les produits de phototransformation et non pas par fluorescence.

En conclusion, d'après les résultats présentés, il apparaît que la présence de PC₆₀BM confère au système P3HT / PC₆₀BM une stabilité élevée en absence d'oxygène. Les données obtenues par M. Manceau avaient permis de conclure que la structure chimique des constituants du mélange n'évoluait pas (P3HT) ou très peu (PC₆₀BM), même après 10000 heures d'irradiation (3% seulement de perte d'absorbance à 520 nm). Les résultats que nous avons obtenus montrent une moindre stabilité. Cela pourrait être dû soit à l'utilisation d'un P3HT différent, soit à une moins bonne qualité du vide dans les tubes, soit au fait que les sources utilisées dans l'enceinte SEPAP sont différentes. En effet, celles utilisées au cours de ce travail laissent passer un peu plus de photons UV entre 290 et 300 nm, et nous avons montré que la vitesse de dégradation du P3HT augmente quand la longueur d'onde des photons diminue.

Nous avons aussi montré par spectroscopie Raman que l'irradiation provoque une réorganisation morphologique du système, conduisant à la formation de domaines de P3HT.

1.3.2 Influence de la couche tampon

Nous avons ensuite étudié le comportement photochimique des mélanges P3HT/PC₆₀BM déposés sur verre/ITO/PEDOT-PSS de manière à étudier l'impact de la présence de la couche de PEDOT-PSS sur la stabilité de la couche active.

Les couches actives ont été analysées par spectroscopie UV-visible. Avant vieillissement, les spectres UV-visible des différents mélanges déposés sur PEDOT-PSS ne sont pas différents de ceux obtenus sur substrat inerte. Après 500h d'irradiation, une perte d'absorbance inférieure à 11% a été mesurée, valeur très proche des 8% dans le cas des échantillons déposés sur substrat inerte. Il apparaît que la présence du PEDOT-PSS n'a pas d'impact sur la stabilité de la couche active. Ce résultat est en accord avec le fait que le recuit thermique du PEDOT-PSS a été effectué à la température élevée, c'est à dire 180 °C. Il a en effet été montré par Manceau et al. qu'un recuit du PEDOT-PSS à 180°C permet d'augmenter la stabilité de la couche active [188].

Le caractère hygroscopique et acide du PEDOT :PSS serait en partie responsable de la perte des propriétés photovoltaïques des dispositifs utilisant cette couche tampon [188, 216]. Pour pallier ce problème, une des stratégies est de remplacer cette couche par un oxyde métallique comme MoO₃ ou V₂O₅ [207]. Nous avons donc dans un second temps étudié la photostabilité du mélange P3HT/PC₆₀BM déposé sur une couche de MoO₃ ou V₂O₅ obtenues par évaporation, ou sur une couche de V₂O₅ obtenue par méthode Sol-Gel. Le P3HT BA02, et un ratio 1:0,8 entre le P3HT et le PC₆₀BM ont été utilisés. Les échantillons ont été recuits à 150°C pendant 30 min.

Une étude par spectroscopie UV-visible a d'abord été réalisée. Les spectres UV-visible de chaque dépôt avant vieillissement sont reportés sur la Figure V 11. Nous observons sur cette figure que, quelle que soit la nature de la couche tampon, l'allure des spectres est identique, traduisant une morphologie équivalente des mélanges. Par contre l'absorption UV-visible est plus intense quand la couche active est déposée sur V₂O₅. Ce résultat pourrait être attribué à un état de surface différent influençant la réalisation du film pendant l'étape de spin-coating.

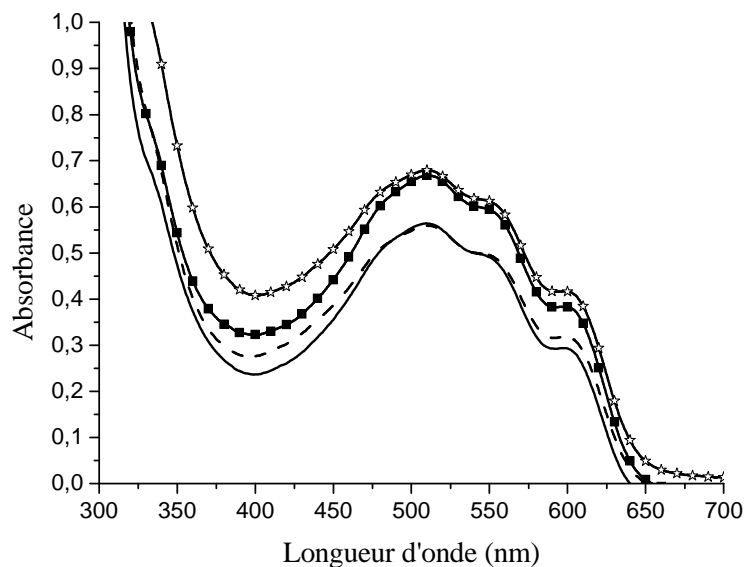


Figure V 11. Spectres UV-visible avant vieillissement de la couche active déposée sur PEDOT-PSS (trait plein), MoO₃ (pointillé) et V₂O₅ – par évaporation (-■-) et par méthode Sol-Gel (-☆-).

Nous avons ensuite suivi l'évolution de l'absorption UV-visible au cours du photovieillissement en absence d'oxygène. Les cinétiques de diminution de l'absorbance à 510 nm sont comparées sur la Figure V 12.

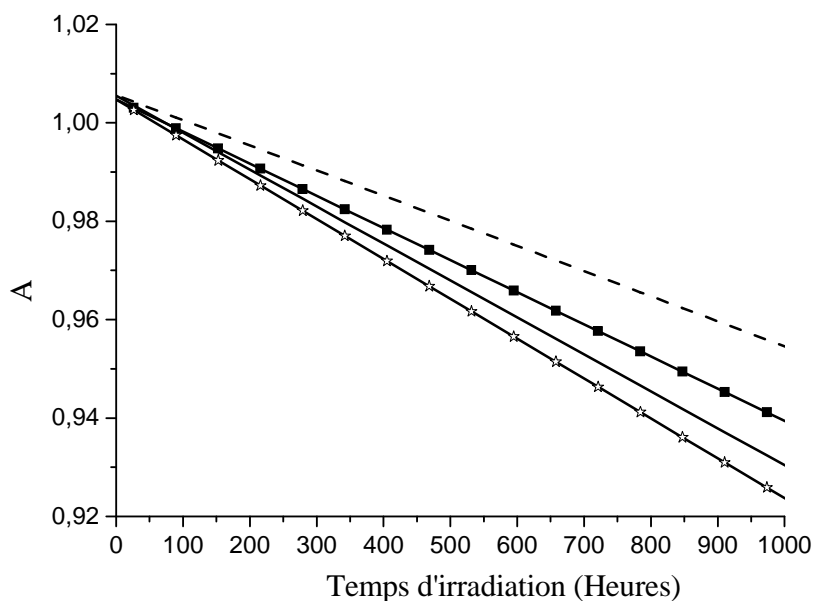


Figure V 12. Cinétiques de photolyse au cours d'un vieillissement en SEPAP 12/24 de la couche active déposée sur PEDOT-PSS (trait plein), MoO₃ (pointillé) et V₂O₅ – par évaporation (-■-) et par méthode Sol-Gel (-☆-) : Absorbance à 510 nm.

Il apparaît que, lorsque la couche active est déposée sur MoO₃, sa stabilité est la meilleure. Concernant V₂O₅, sa préparation par évaporation est une meilleure stratégie pour obtenir une couche active stable que la méthode sol-gel. On pourrait attribuer cet effet à une moindre pureté de ce second mode de préparation qui se fait notamment par une hydrolyse à l'air ambiant. Nous rappelons que la présence d'impureté a un impact majeur sur la photostabilité (cf chapitre 3).

Nous avons aussi suivi l'émission de fluorescence au cours du vieillissement (Figure V 13). On peut au préalable noter que l'émission de fluorescence est la même quelle que soit la couche tampon, et que la fluorescence du P3HT est quasiment 6 fois moins intense dans le cas des mélanges par rapport au P3HT pur.

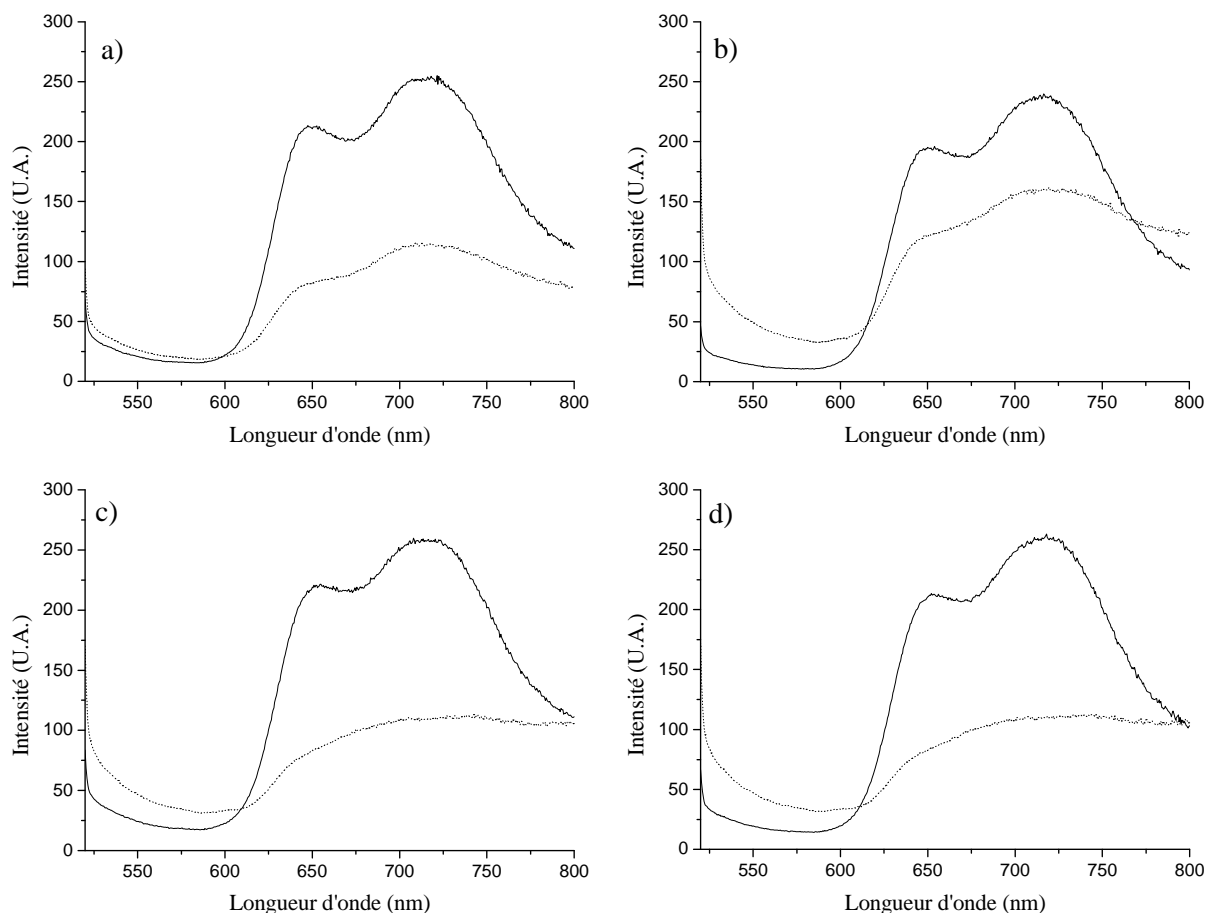


Figure V 13. Spectres d'émission de fluorescence de la couche active déposée sur PEDOT-PSS (a), MoO₃ (b) et V₂O₅ – par évaporation (c) et par méthode sol-gel (d) – avant vieillissement (trait plein) et après 500 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 (pointillé).

Après 500 heures de vieillissement, l'intensité de l'émission a diminué : la perte est de 34 % pour le dépôt sur MoO₃, alors que pour les trois autres couches elle est entre 54 et 58 %. Ce résultat confirme les conclusions obtenues à partir de l'analyse par spectroscopie UV-visible : la photostabilité de la couche active est la meilleure quand elle est déposée sur MoO₃.

Nous avons ensuite analysé l'impact du vieillissement par microscopie optique. La Figure V 14 présente différents clichés de microscopie optique en lumière blanche pris au cours du vieillissement. Les échantillons réalisés à l'XLIM présentent initialement quelques impuretés, probablement des poussières du fait du transport, qu'il ne faut pas confondre avec des agrégats.

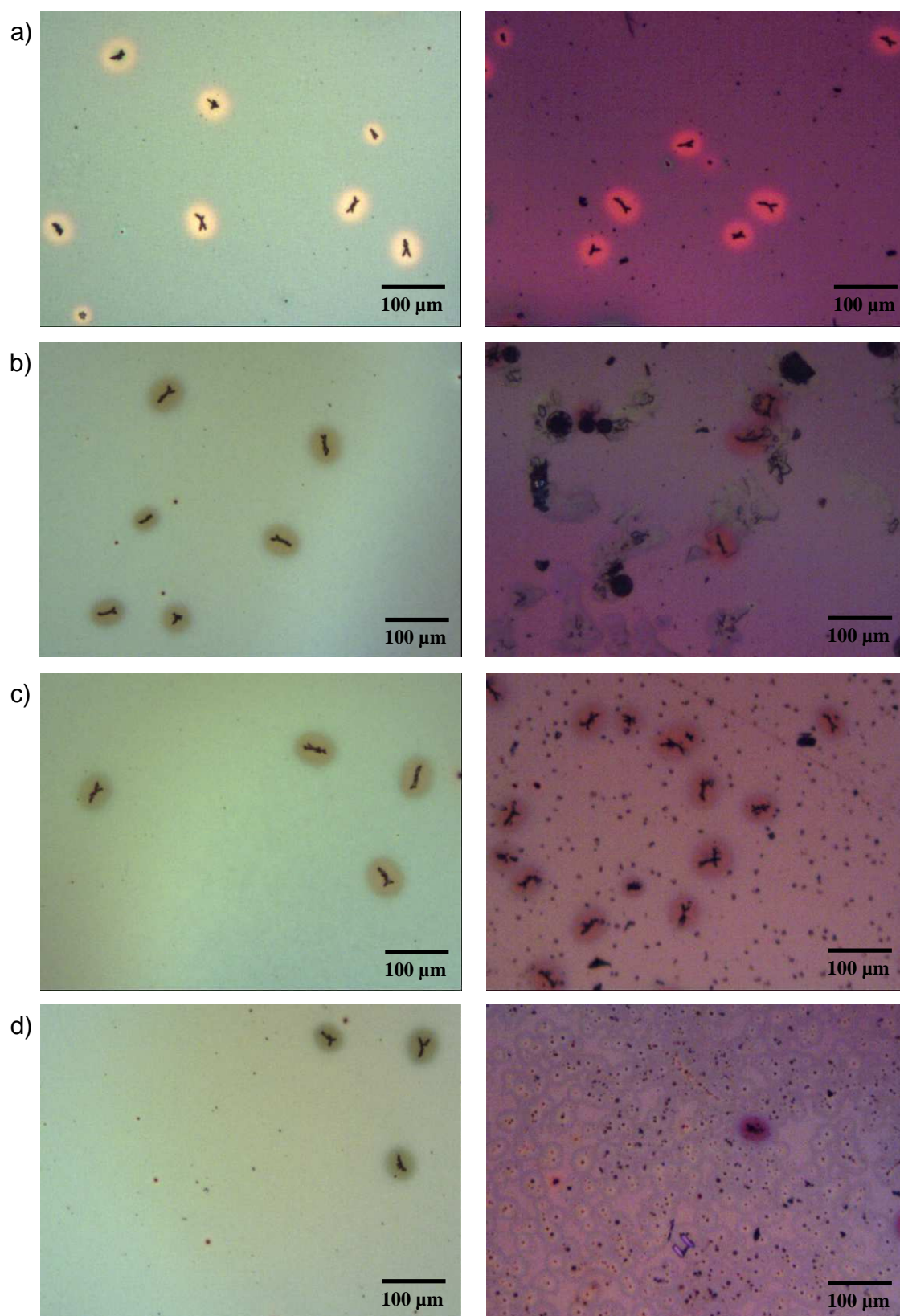


Figure V 14. Clichés de microscopie optique en lumière blanche des différents dépôts de P3HT/PC₆₀BM sur (a) PEDOT-PSS, (b) MoO₃, V₂O₅ (c) évaporé ou (d) déposé par méthode sol-gel avant vieillissement (gauche) et après 1000 h de photolyse en enceinte SEPAP 12/24 (droite).

Après 1000 heures d'irradiation, des particules sombres de quelques microns apparaissent sur les clichés, particules qui sont beaucoup plus nombreuses dans le cas des dépôts sur V₂O₅. La formation de particules sombres a été précédemment observée par M. Manceau et al. lors de l'irradiation d'un mélange P3HT/PC₆₀BM déposé sur PEDOT-PSS. Il avait alors été montré par microfluorescence que les particules sombres n'étaient pas des agrégats de PC₆₀BM mais étaient dues à la diffusion de PSS. De la même façon, les particules sombres que nous observons sur la Figure V 14 sont attribuées à la dégradation de la couche tampon et à sa diffusion dans la couche active. Par conséquent, ces résultats suggèrent que la couche tampon à base de V₂O₅ est susceptible d'entraîner plus de sources de dégradation que la couche tampon à base de MoO₃.

Puis nous avons effectué des analyses de chaque échantillon par AFM. Les analyses AFM confirment qu'il n'y a pas d'effet significatif du PEDOT-PSS ou MoO₃ sur la couche active. Par contre, les images AFM sur la Figure V 15 confirment une dégradation de la couche active lorsque celle-ci est déposée sur V₂O₅.

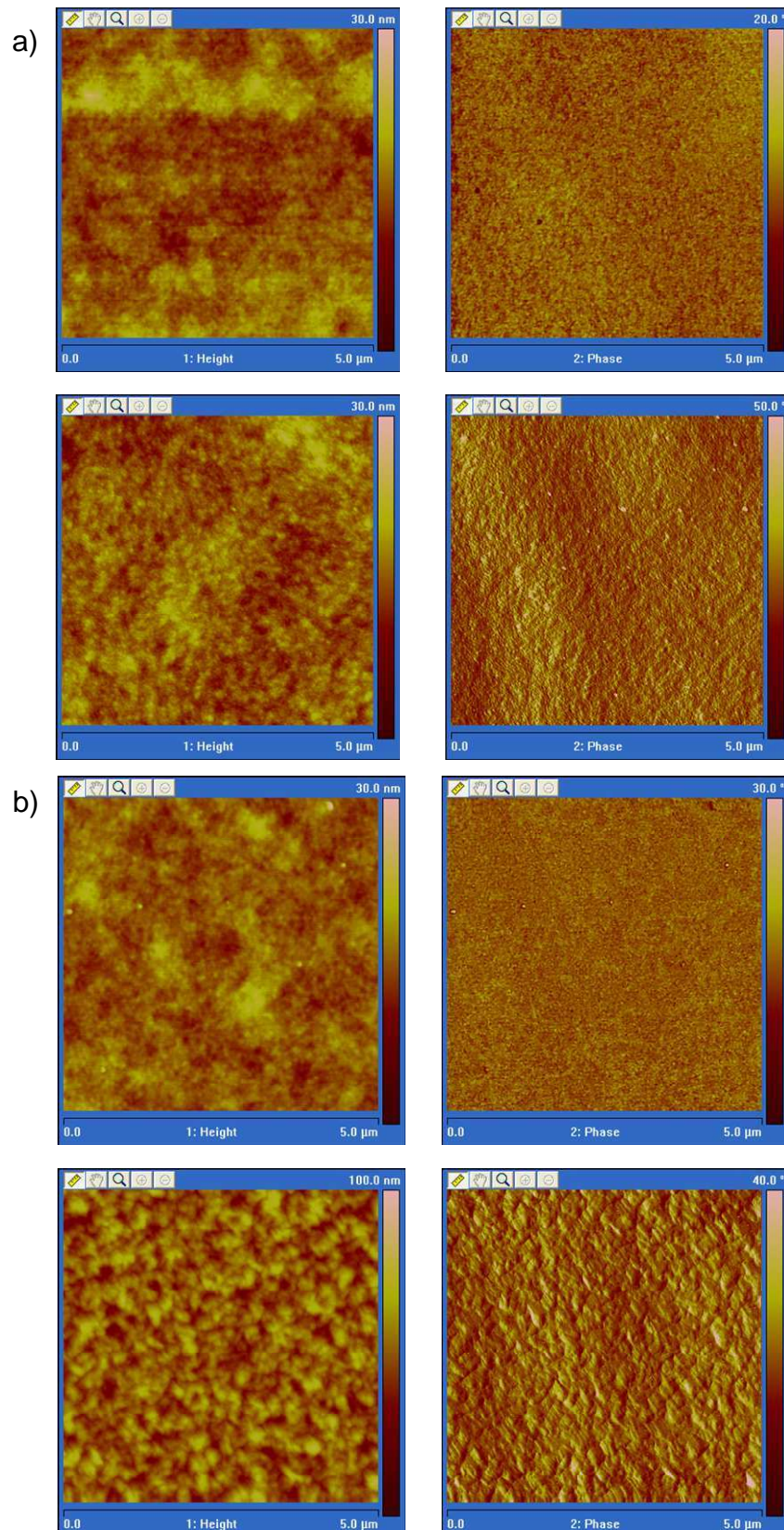


Figure V 15. Images AFM en amplitude (gauche) et en phase (droite) de la couche active déposée sur V₂O₅ par méthode sol-gel (a) et par évaporation (b) avant vieillissement (en haut) et après 1000 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 (en bas).

2 Analyse de la couche active dans des cellules solaires

Nous avons ensuite étudié le comportement et la photostabilité de la couche active au sein de la cellule. Des cellules complètes de structure verre/ITO/PEDOT-PSS/Couche active/Al ont été préparées à base des deux P3HT très régioréguliers (RR \approx 98 %) BA02 et AL02. Rappelons que ces deux P3HT se différencient notamment par leur poids moléculaire : $M_w = 90\,000\text{ g mol}^{-1}$ pour le P3HT AL02 et $M_w = 26\,000\text{ g mol}^{-1}$ pour le P3HT BA02. Les ratios P3HT/PC₆₀BM utilisés sont 1:1 et 1:0,8. Les conditions de mise en œuvre de ces cellules ont été choisies de façon à avoir un rendement équivalent pour chaque type de cellule (qui correspond en fait au rendement optimisé au début des études à l'XLIM, performances qui ont été par la suite améliorées).

Les performances des cellules photovoltaïques à base de P3HT AL02 et BA02 dans les deux conditions de ratio sont données dans le Tableau V 2. Le traitement thermique appliqué est de 150 °C pendant 30 min pour les cellules à base de P3HT AL02, et pendant 50 min pour les cellules à base de P3HT BA02. Conformément à ce qui a été montré dans le chapitre 4, on constate qu'il est possible d'arriver à des performances de cellules sensiblement équivalentes en utilisant des P3HT différents, en ajustant simplement les conditions de recuit, en l'occurrence la durée du recuit.

	J _{cc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η
BA02/PC ₆₀ BM ratio 1:1	-7,64	0,57	0,42	1,82
BA02/PC ₆₀ BM ratio 1:0,8	-8,15	0,54	0,41	1,83
AL02/PC ₆₀ BM ratio 1:1	-8,15	0,54	0,34	1,52
AL02/PC ₆₀ BM ratio 1:0,8	-7,90	0,58	0,37	1,72

Tableau V 2. Grandeurs caractéristiques de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PC₆₀BM (AL02 et BA02) en ratio 1:1 et 1:0,8.

2.1 Analyse de la couche active des cellules avant vieillissement

Nous avons analysé la couche active entre les cathodes et sous la cathode de manière à mettre en évidence l'effet, sur la couche active, de l'évaporation de la cathode et du recuit après son évaporation. La cathode a été arrachée par la méthode dite du « scotch-tape ».

La couche active a été analysée tout d'abord par spectroscopie UV-visible. Les spectres UV-visible sous la cathode et à côté de la cathode de films à base d'AL02:PC₆₀BM sont représentés sur la Figure V 16.

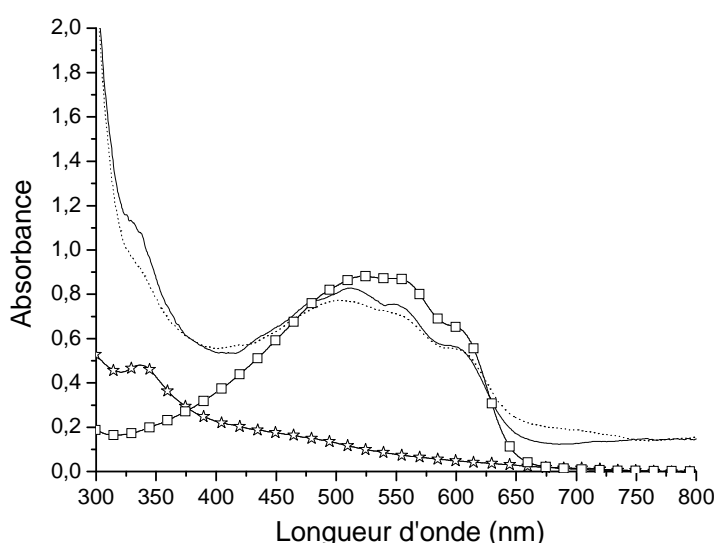


Figure V 16. Spectres UV-visible entre les cathodes (trait plein) et sous la cathode (pointillé) de films à base d'AL02:PC₆₀BM. Les spectres du P3HT pur (-□-) et du PC₆₀BM pur (-☆-) sont également donnés.

La cristallinité du P3HT, caractérisée par la bande à 600 nm, est la même à côté et sous la cathode. Par contre, la quantité de PC₆₀BM, déterminée par la bande à 330 nm, est plus faible sous la cathode ce qui suggère une possible diffusion du PC₆₀BM au moment de l'évaporation de la cathode et/ou de l'application du traitement thermique.

Les analyses de microfluorescence de la couche active à côté et sous la cathode, qui sont reportées sur la Figure V 17, ont permis de confirmer ce résultat. On peut en effet observer sur cette figure que l'émission de fluorescence du P3HT est plus intense sous la

cathode qu'à coté, effet qui peut être attribué à une moindre quantité de PC₆₀BM qui désactive l'état excité singulet du P3HT.

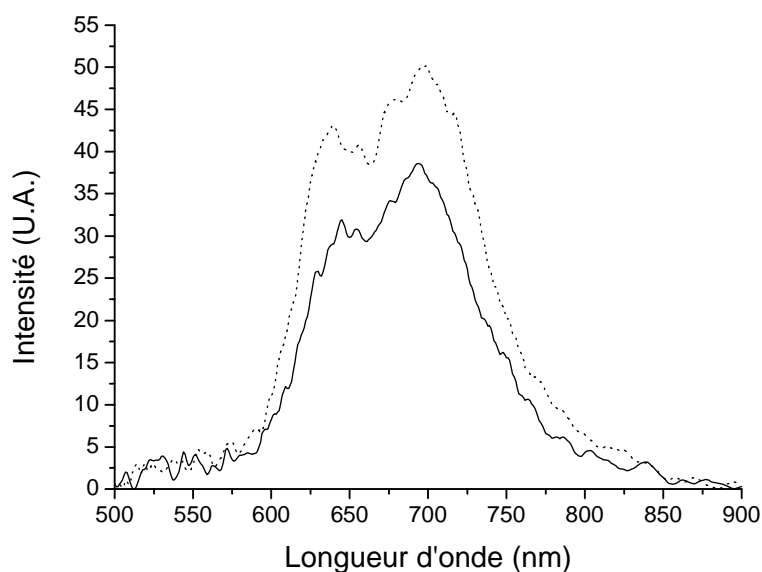


Figure V 17. Spectres d'émission de fluorescence d'un film de P3HT:PC₆₀BM en ratio 1:0,8 à coté de la cathode (trait plein) et sous la cathode (pointillé).

Des analyses par microscopie optique ont ensuite été réalisées pour caractériser la couche active autour de la cathode, et nous avons alors observé la formation de cristaux. Pour confirmer qu'il s'agit d'agrégats de PC₆₀BM formés par migration du fullerène, des analyses de microscopie de fluorescence ont été réalisées. Les spectres d'émission de fluorescence enregistrés ont permis alors de confirmer les analyses par spectroscopie UV-visible, à savoir que le PC₆₀BM diffuse à coté de la cathode au moment de l'évaporation de celle-ci et/ou de l'application du traitement thermique. Il y a donc bien une couche de diffusion riche en PC₆₀BM près de l'interface avec la cathode. Finalement, la surface de la couche active entre les cathodes a été caractérisée par microscopie optique. On peut observer sur la Figure V 18 que le PC₆₀BM n'est pas distribué de façon homogène à la surface de la couche active mais s'accumule au bord du dispositif.

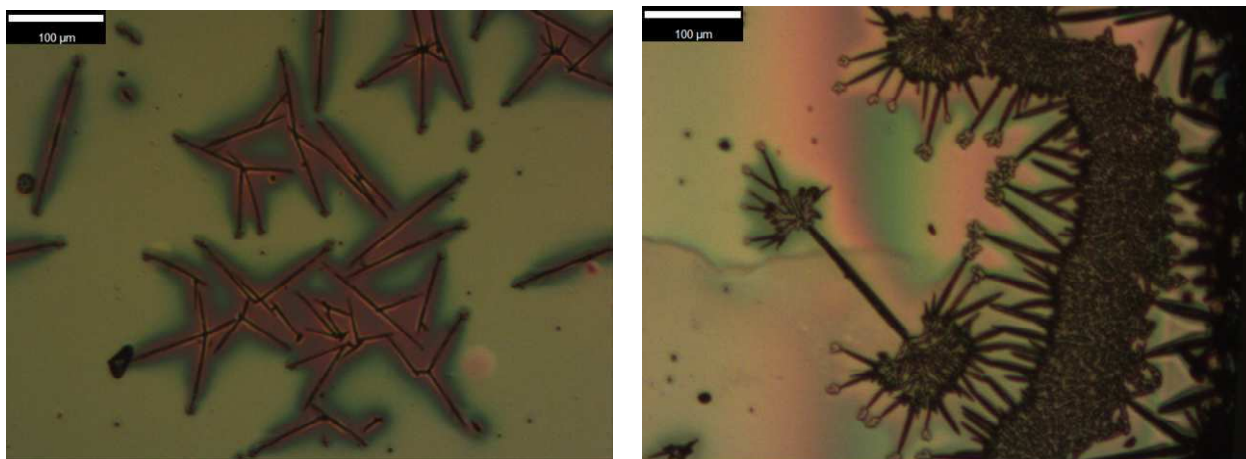


Figure V 18. Images obtenues par microscopie optique des bords d'une cellule de BA02/PC₆₀BM avant vieillissement et après un recuit de 150 °C pendant 30 min.

L'influence de la nature de la couche active (type de P3HT, ratio P3HT:PC₆₀BM) a été ensuite étudiée. Nous avons limité cette analyse à la zone entre les cathodes du fait de la difficulté d'arracher la cathode pour certains dispositifs. Nous avons réalisé des analyses par microscopie de fluorescence. La Figure V 19 montre les spectres d'émission de fluorescence des cellules à base de P3HT AL02 et BA02 en ratio 1:1 et 1:0,8 avec le PC₆₀BM.

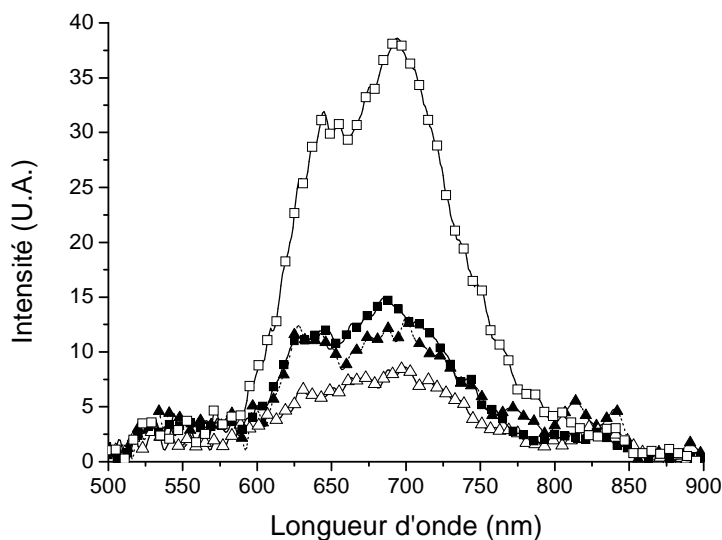


Figure V 19. Spectres d'émission de fluorescence des cellules à base d'AL02:PC₆₀BM (-■-) et de BA02:PC₆₀BM (-▲-) en ratio 1:1 (symbole plein) et 1:0,8 (symbole vide).

L'émission de fluorescence du P3HT AL02 dans le mélange P3HT:PC₆₀BM en ratio 1:0,8 est la plus intense, ce qui indique qu'un P3HT de haut poids moléculaire favorise la séparation de phase. Cet effet a été confirmé par des analyses AFM réalisées à la surface des

cellules BA02:PC₆₀BM (a) et AL02:PC₆₀BM (b) en ratio 1:0,8, images qui sont présentées sur la Figure V 20. Pour le mélange BA02:PC₆₀BM, le PC₆₀BM est uniformément dispersé au sein de la couche active et le contraste entre le P3HT et le PC₆₀BM est difficilement identifiable. A l’opposé, pour le mélange AL02:PC₆₀BM, la séparation de phase est importante et l’image AFM montre des agrégats de PC₆₀BM. Les domaines de P3HT et PC₆₀BM pour le film à base de BA02 sont d’environ 20 nm de diamètre alors que, pour le film à base d’AL02, ils sont d’environ 80 nm (Figure V 20).

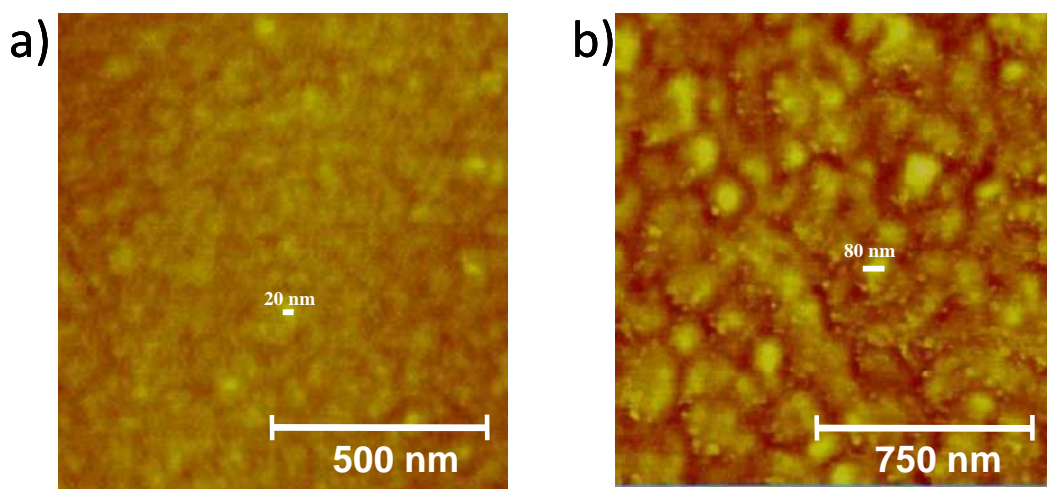


Figure V 20. Images en phase obtenues par AFM en mode “tapping” de la surface entre les cathodes de films de BA02:PC₆₀BM (a) et d’AL02:PC₆₀BM (b) en ratio 1:0,8.

L’ensemble de ces résultats suggère que les dispositifs ne sont pas réellement optimisés. En effet, il a été reporté dans la littérature qu’une cellule solaire de type hétérojonction en volume à base de P3HT:PC₆₀BM est « idéale » si l’interface avec la cathode est riche en PC₆₀BM, ce qui permet une meilleure extraction des électrons dans le dispositif [292, 293]. Dans le cas des dispositifs étudiés, il semble que, pendant l’évaporation de la cathode puis le traitement thermique, le PC₆₀BM puisse migrer de zones « sous la cathode » à des zones « à côté de la cathode » puis vers les bords de la cellule. Bien qu’un des avantages des cellules solaires organiques soit une préparation facile à partir d’une solution, il est bien connu que les dispositifs sont particulièrement sensibles à la moindre variation dans les conditions de mise en œuvre [292]. Dans le cas des cellules étudiées, nous avons essayé d’identifier le ou les paramètres responsables de leurs faibles performances. Le premier paramètre qui peut être mis en cause est la concentration des solutions. En effet, alors qu’il est de coutume d’utiliser des mélanges P3HT:PC₆₀BM préparés à partir de solutions de

concentration de 10 mg ml⁻¹ pour chaque composant, les mélanges utilisés dans le cadre de la présente étude ont été préparés à partir de solutions de concentration à 20 mg ml⁻¹ pour chaque composant. Le second paramètre qui pourrait être invoqué est la régiorégularité du P3HT. En effet, il a été montré que la séparation de phase dans des films de P3HT:PC₆₀BM, dont la « driving-force » est la cristallisation, est favorisée par la cristallinité du polymère [96]. On peut rappeler que les P3HT utilisés dans ces dispositifs sont très régioréguliers et donc très cristallins (cf chapitre 3).

En conclusion, les cellules étudiées dans le cadre de ce travail ne sont pas optimales en terme de morphologie de la couche active.

2.2 Impact du vieillissement sous irradiation en absence d'oxygène

Les cellules ont été introduites dans des tubes scellés sous vide et ont été soumises à un photovieillissement artificiel accéléré dans l'enceinte SEPAP 12/24 pendant 500 heures ce qui correspond, dans le cas d'un mélange P3HT/PC₆₀BM déposé sur PEDOT-PSS à une perte minimale < 11 % de l'absorbance initiale. Malheureusement, il n'a pas été possible de mesurer les performances photovoltaïques car la cathode en aluminium était trop fragile et a « craqué » après 500 heures de photovieillissement comme on peut le voir sur Figure V 21.

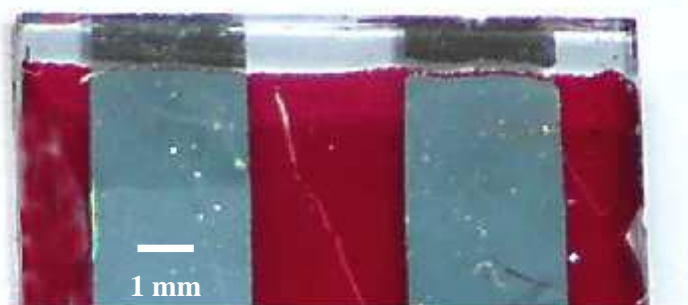


Figure V 21. Photo d'un échantillon après 500 heures de photovieillissement en absence d'oxygène en enceinte SEPAP 12/24 à 60°C.

Une nouvelle série de cellules a alors été préparée à l'XLIM en modifiant les paramètres d'évaporation de l'aluminium dans l'objectif de renforcer la cathode. Les cellules étaient à base de P3HT BA02 en ratio 1:0,8 avec le PC₆₀BM. Le photovieillissement a été

volontairement arrêté après un temps très court d'irradiation : seulement 100 heures de vieillissement en absence d'oxygène ont été effectuées ce qui correspond à une très faible perte d'absorbance pour la couche active déposée sur PEDOT-PSS ($\approx 6\%$) (cf paragraphe 1.3.2. et Figure V 12).

Mais comme précédemment, après 100 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène, et malgré le renforcement de la cathode, cette dernière s'est fissurée. La Figure V 22 montre des images effectuées par microscopie optique de la surface de la cathode de cellules avant recuit, après recuit et après 100 heures de photovieillissement.

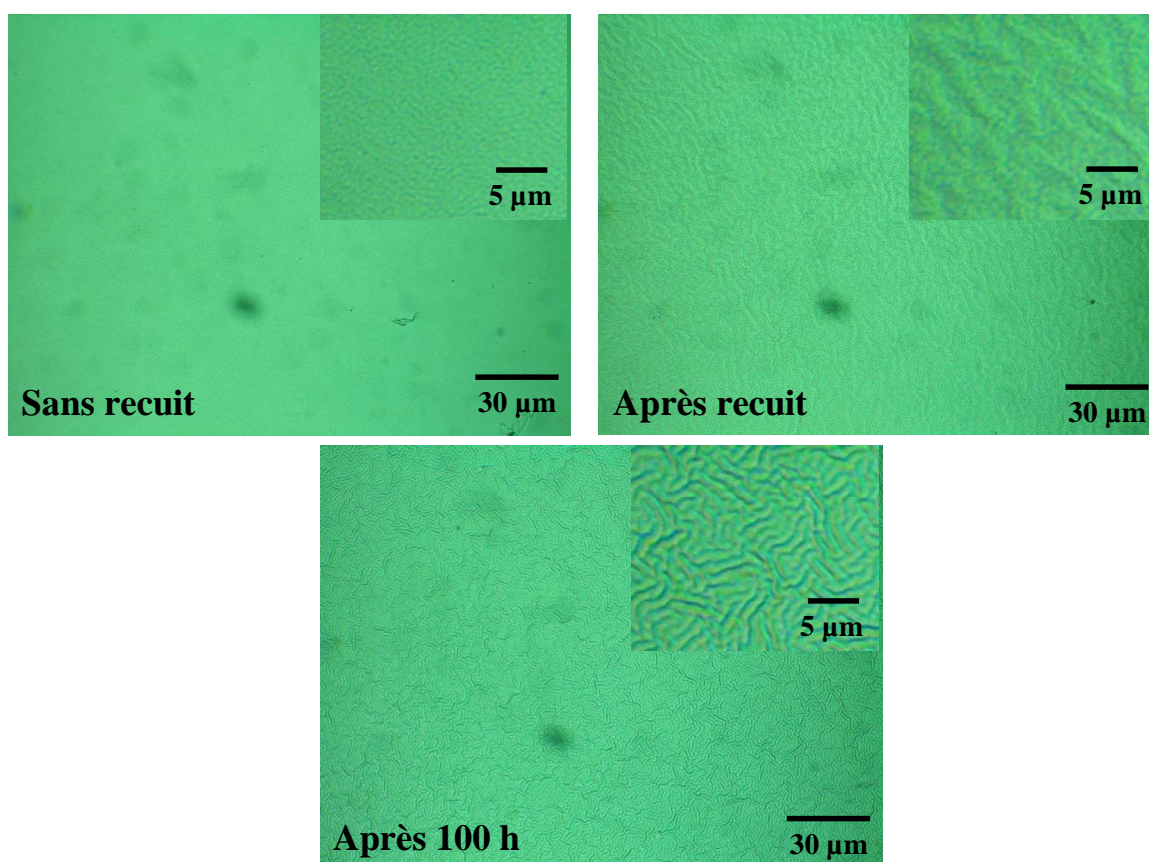


Figure V 22. Images par microscopie optique de la surface de la cathode des cellules avant recuit, après recuit et après 100 heures de photovieillissement.

Ces images révèlent de nombreuses microfissures en surface après 100 heures de photovieillissement en enceinte SEPAP. Pour tenter d'identifier le problème, nous avons analysé la couche active sous la cathode avant et après photovieillissement.

La Figure V 23 montre les spectres UV-visible de la cellule avant vieillissement et après un photovieillissement de 100 heures en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène.

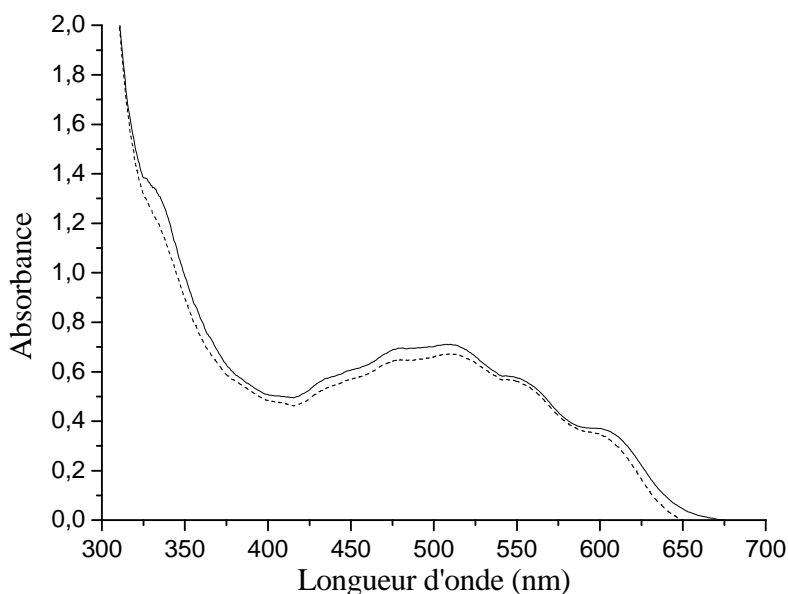


Figure V 23. Spectres d'absorption UV-visible de la couche active sous la cathode avant vieillissement (trait plein), et après 100 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène (pointillé).

On n'observe pas d'évolution notable du spectre UV-visible. L'intensité de la bande à 600 nm caractéristique du « π - π^* stacking » n'a pas évolué au cours du vieillissement, ce qui traduit aucune modification des domaines cristallins de P3HT après vieillissement. Par contre, une faible diminution de la bande d'absorption à 333 nm, caractéristique du PC₆₀BM, est observée, ce qui pourrait traduire une séparation de phase par migration du PC₆₀BM. Cette hypothèse a été confirmée par des analyses par microfluorescence. La Figure V 24 montre les spectres d'émission de fluorescence de la couche active sous la cathode avant vieillissement et après un vieillissement de 100 heures en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène.

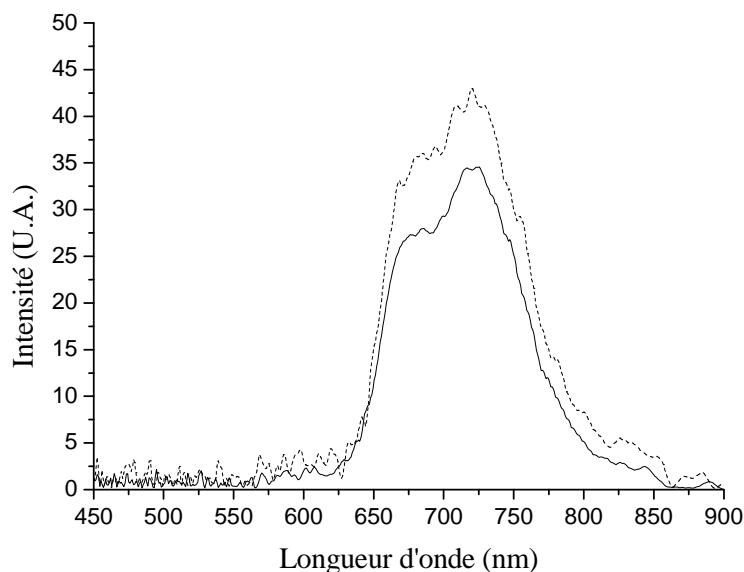


Figure V 24. Spectres d'émission de fluorescence de la couche active sous la cathode avant vieillissement (trait plein) et après 100 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène (pointillé).

On observe effectivement qu'après 100 heures de photovieillissement, l'extinction de fluorescence du P3HT par le PC₆₀BM est moins efficace, c'est à dire que l'irradiation a provoqué une séparation entre le P3HT et le PC₆₀BM.

Cette conclusion a été finalement confirmée par AFM. La Figure V 25 montre une image AFM en phase prise en mode « tapping » à la surface de la couche active P3HT:PC₆₀BM sous la cathode après 100 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène. L'image de la surface avant vieillissement correspond à la Figure V 20 a.

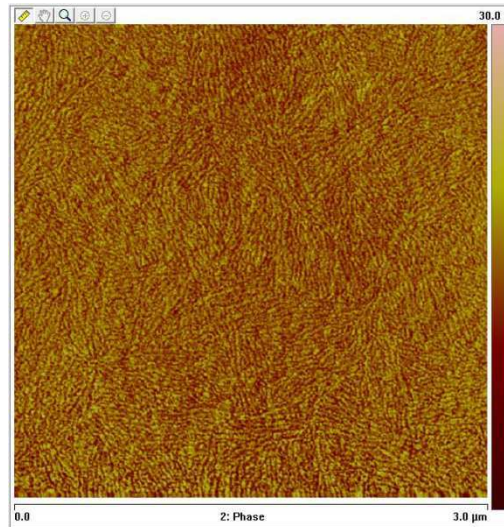


Figure V 25. Image en phase obtenue par AFM en mode “tapping” de la surface de la couche active sous la cathode après un vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d’oxygène.

Cette image montre qu’après vieillissement, la surface de la couche active est totalement modifiée puisqu’elle est entièrement composée de P3HT, avec la structure caractéristique du P3HT en « grain de riz » [292]. Ce phénomène implique une modification importante des contraintes internes au sein de la couche active [294]. Quand la contrainte atteint un maximum, la couche active ne peut plus se relaxer et des craquelures apparaissent à la cathode.

Nous avons corrélié ces évolutions avec les performances des cellules de structure Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₀BM/Al reportées dans le Tableau V 3 les courbes I(V) sont reportées sur la Figure V 26. Les résultats avant recuit sont également reportés.

	Jcc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η
Avant recuit	-3,5	0,43	0,28	0,42
Après recuit	-9,55	0,61	0,37	2,18
Après 100h de vieillissement	≈ 0	0,37	0,24	≈ 0

Tableau V 3. Propriétés photovoltaïques de cellules à base de P3HT/PC₆₀BM avant recuit, après recuit et après 100 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d’oxygène.

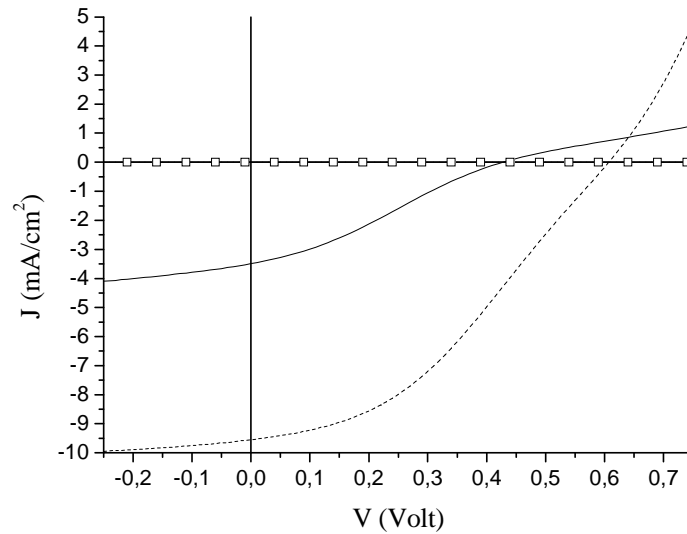


Figure V 26. Caractéristiques J(V) de cellules avant recuit (trait plein), après recuit (pointillé) et après 100 heures de vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 en absence d'oxygène (-□-).

On note l'effet positif du recuit sur l'amélioration des performances photovoltaïques. Mais le résultat le plus important est la perte totale des performances après 100 heures de vieillissement seulement. Ce résultat inattendu est certainement lié à la fissuration de la cathode [294]. L'apparition de craquelures est donc le talon d'Achille des dispositifs étudiés, plus précisément l'interface couche active/cathode. Pour pallier ce problème, l'introduction d'une couche tampon, par exemple de type LiF couramment utilisé, semble indispensable.

Pour conclure, nous avons montré que la régiorégularité est un paramètre important qui contrôle la photostabilité de la couche active P3HT/PC₆₀BM : une plus grande régiorégularité est synonyme de meilleure photostabilité. Cependant l'utilisation d'un P3HT très régiorégulier favorise une séparation dans la couche active au cours du recuit, avec formation de larges domaines de PC₆₀BM. De plus, nous avons montré, dans le cadre des dispositifs étudiés, que la surface de la couche active sous la cathode est riche en P3HT ce qui est préjudiciable à une bonne extraction des électrons. Enfin, l'irradiation provoque la formation de craquelures à la cathode que nous avons attribuées à une modification de la nanomorphologie de la couche active.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est important de contrôler l'évaporation du solvant pendant l'étape de « spin-coating » et d'améliorer le comportement mécanique de l'interface couche active/cathode.

Dans un travail ultérieur, il serait intéressant de confirmer les conclusions que nous avons obtenues en utilisant un P3HT moins régiorégulier, d'autant qu'il a été montré que la stabilité de la morphologie sous l'effet de la température est alors améliorée [96, 116].

De façon plus générale, cette étude a permis de montrer l'importance d'étudier une couche active au sein de la cellule pour prendre en compte, dans un premier temps, l'impact de l'évaporation de la cathode puis du recuit après évaporation, et surtout, dans un second temps, l'effet du photovieillissement. Car, s'il a été démontré que la couche active est stable sur substrat inerte et sur PEDOT-PSS recuit à 180°C [188], nous avons montré dans le cas particulier de cette étude qu'il n'est pas possible de transposer les résultats obtenus en analysant une cellule incomplète à une cellule complète, tant d'un point de vue morphologie et composition que mécanisme de dégradation.

Ce travail a aussi permis de montrer que, pour identifier les mécanismes de dégradation des cellules, il est nécessaire de considérer aussi bien la dégradation de la couche active en elle-même (vieillissement des matériaux, évolution de la morphologie) que la dégradation des autres couches et des nombreuses interfaces présentes dans le système qui peuvent, à leur tour, provoquer une modification de la morphologie de la couche active.

II. Mécanismes de vieillissement de cellules solaires soumises à une irradiation à l'air ambiant. Vieillissement de la couche active

Dans cette partie, une série de modules complets viables est étudiée. Les systèmes étudiés sont le résultat de la collaboration de sept laboratoires. Cette collaboration est issue de discussions dans le cadre du congrès « International Summits on Organic photovoltaic Stability » (ISOS), où des chercheurs travaillant sur le développement et la mise en œuvre de cellules solaires organiques se sont rencontrés pour échanger leurs expériences et discuter

notamment sur les problèmes de vieillissement. Ce meeting a permis la mise en place de la collaboration qui fait l'objet de l'étude présentée dans cette partie. Le but général de cette étude est d'étudier les mécanismes de vieillissement de sept dispositifs photovoltaïques organiques qui correspondent à l'état de l'art. Les mécanismes de dégradation identifiés à l'aide d'analyse non destructives ont été proposés [287, 295]. Parallèlement, des analyses destructives sont développées, et nous faisons partie de ce groupe de travail. Notre objectif est d'étudier, à l'aide des techniques analytiques disponibles au sein de notre laboratoire (spectroscopie UV-visible, microfluorescence et microscopie AFM), l'évolution de la couche active de manière à soit confirmer les analyses non destructives soit les compléter. Parallèlement des analyses par TEM, XPS, TOF-SIMS et IR sont en cours dans d'autres laboratoires.

1 Description de l'étude et des dispositifs

1.1 Conditions de vieillissement

Il est bien connu que de faibles changements dans les conditions environnementales peuvent avoir un impact majeur sur les performances photovoltaïques des dispositifs. Le but de cette collaboration est donc d'étudier le vieillissement des cellules dans des conditions bien identifiées qui sont au nombre de trois (Figure V 27) [21] :

- Une illumination en simulation solaire accélérée (Full Sun) : AM 1.5 G (1000 W.m^{-2} , $85 \pm 5^\circ\text{C}$, lampe « métal halid », KHS solar constant 1200) ;
- Une illumination sous un banc de lampes fluorescentes (Fluorescent) (100 W.m^{-2} , Osram FQ Lumilux HO, $T \approx 45^\circ\text{C}$) ;
- Un stockage dans le noir avec des mesures effectuées quotidiennement sous simulation solaire AM 1.5 G pendant une période de 20 minutes (Dark).

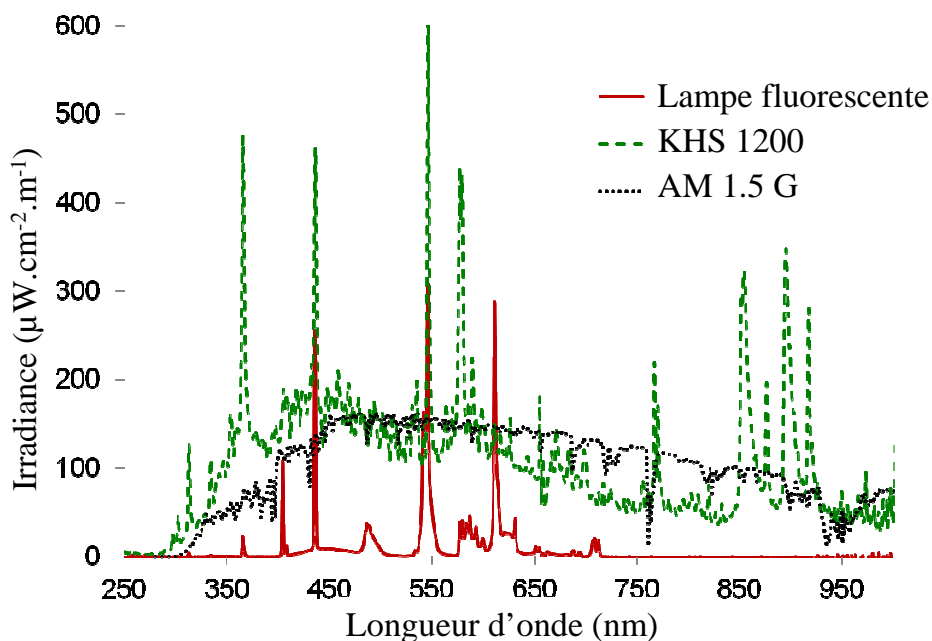


Figure V 27. Spectres d'émission des lampes fluorescentes, des lampes KHS 1200 et des lampes de simulation AM 1.5 G [21].

D'après le protocole défini, quatre mesures de performances ont été retenues notées T100, T80, T50 et T10. T100 correspond à la valeur initiale des performances c'est-à-dire à 100 % des performances du dispositif. T80, T50 et T10 correspondent aux temps où les performances sont de 80%, 50% et 10% des performances initiales respectivement. Du fait de sept dispositifs différents, étudiés à quatre temps de vieillissement différents dans trois conditions de vieillissement différentes, le nombre d'échantillons à analyser est conséquent. Tous n'ont donc pas pu être étudiés. Les résultats présentés dans ce mémoire ne portent que sur les dispositifs vieillis en mode « Full Sun » c'est-à-dire sous simulateur solaire AM1.5G.

1.2 Architecture des dispositifs

Les cellules étudiées couvrent l'état de l'art du photovoltaïque organique incluant aussi bien des cellules d'architecture « normale » (2 dispositifs) qu'« inverse » (5 dispositifs). Les modes d'encapsulation sont également variables : deux dispositifs sont sans encapsulation, deux autres sont encapsulés avec du verre, deux autres avec du PET et le dernier avec de l'Araldite®. Les matériaux de la couche active sont constitués de films de petite molécule évaporée (1 dispositif), de P3HT (5 dispositifs) ou un co-polymère de P3HT (1 dispositif) mélangé avec du PC₆₀BM. Une large gamme de matériaux et de géométries est

également utilisée au niveau des électrodes ou des couches tampons. Deux dispositifs ne possèdent pas d'ITO. Les méthodes de mise en œuvre incluent le « spin-coating », l'évaporation thermique, l'impression par jet d'encre etc. ...

Le Tableau V 4 présente un récapitulatif des différentes architectures des sept dispositifs analysés dans cette étude, dispositifs qui seront décrits individuellement par la suite ; la Figure V 28 montre une photographie de chaque dispositif.

	IAPP	IMEC	NREL	HOLST	ISE	RISØ P	RISØ S
Surface de la cellule (cm ²)	0.0635	0.134	0.11	3.78	1.1	4.9	4.9
Géométrie	Normale	Inverse	Inverse	Normale	Inverse	Inverse	Inverse
Illumination	Face	Face	Face	Face	Arrière	Bifaciale	Bifaciale
Encapsulation	Verre	Ouverte	Ouverte	Araldite	Verre	PET	PET
Couche active	Adhésif verre					Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm	Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm
	Al 100 nm	Al 200 nm	Al 100 nm	Araldite	Adhésif verre	Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm	Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm
	Bphen 6 nm	Ag 100 nm	Ag 100 nm	Al 100 nm	Grille Au > 100 nm	Encre Ag 5 µm	Encre Ag 5 µm
	C ₆₀ 30 nm	MoO ₃ 10 nm	PEDOT:PSS 40 nm	LiF 1 nm	PEDOT:PSS 80 nm	PEDOT:PSS 10 µm	PEDOT:PSS 10 µm
	ZnPc:C ₆₀ 30 nm	P3HT:PCBM 220 nm	P3HT:PCBM 220 nm	P3HT:PCBM 220 nm	P3HT:PCBM 220 nm	P3HT:PCBM 130 nm	P3HTcopolymère: PCBM 130 nm
	DF-DPB: C ₆₀ F ₃₆ 30 nm	ZnO 18 nm	ZnO 35 nm	PEDOT:PSS 160 nm	Cr 5 nm	ZnO 20 nm	ZnO 20 nm
	C ₆₀ F ₃₆ 1 nm	ITO	ITO 150 nm	Grille Ag 500 nm	Al 100 nm	ITO 90 nm	ITO 90 nm
	ITO	Verre	Verre	SiN 100-150 nm	Cr 5 nm	PET 175 µm	PET 175 µm
	Verre			Verre	Verre	Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm	Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm
						Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm	Filtre UV/Barrière 90 µm Adhésif 50 µm

Tableau V 4. Récapitulatif des différentes architectures des sept dispositifs étudiés [21].

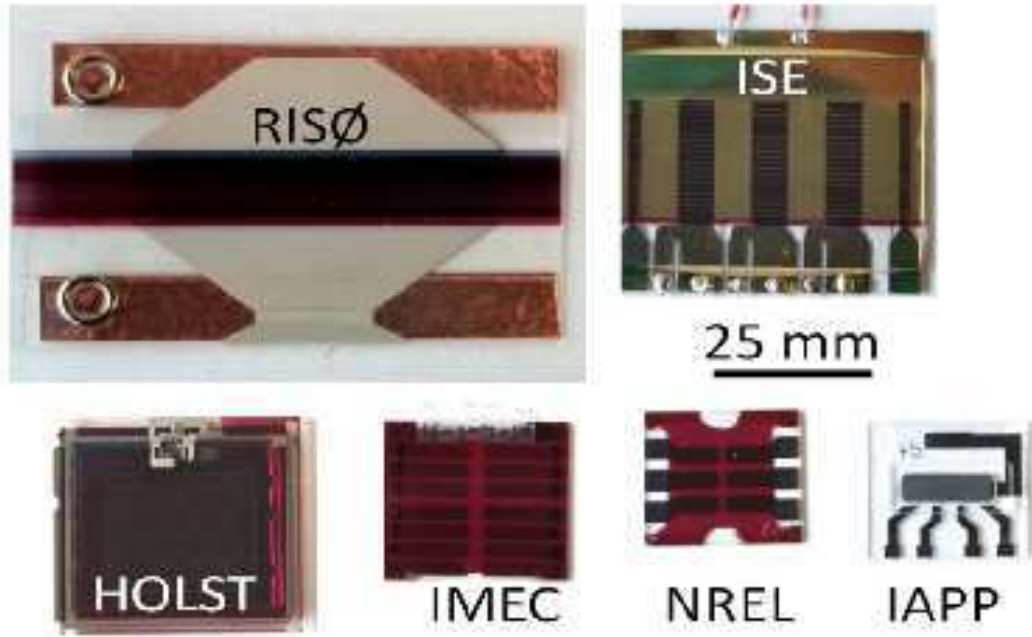


Figure V 28 Photographie de chaque dispositif.

Le dispositif **IAPP** est un dispositif d'architecture conventionnelle avec illumination par l'ITO [296]. C'est le seul dispositif dont la couche active est constituée d'une petite molécule organique. De ce fait, toutes les couches de ce dispositif sont déposées par évaporation thermique sous vide à une pression en dessous de 10^{-7} mbar. La couche active est constituée d'un mélange de type hétérojonction de fullerène (C₆₀) et de Phtalocyanine de Zinc (ZnPc) en ratio 1:1. Le dispositif est encapsulé dans un système à base de verre et d'époxy. L'architecture de cette cellule est reportée sur la Figure V 29.

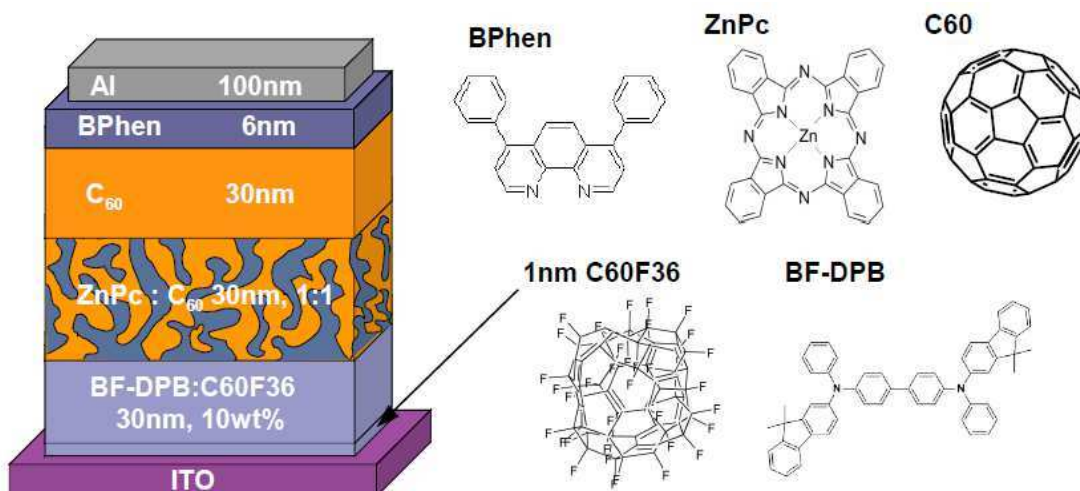


Figure V 29. Architecture du dispositif IAPP.

Le dispositif IMEC est un dispositif inverse avec illumination par la face ITO [297]. La couche active est constituée d'un mélange P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:1 à partir d'une solution à 25 mg ml⁻¹ dans l'ortho-dichlorobenzène. La couche active est déposée par spin-coating. Les couches de MoO₃, d'argent et d'aluminium sont déposées par évaporation sous vide. Ce système n'est pas encapsulé. L'architecture de cette cellule est reportée sur la Figure V 30.

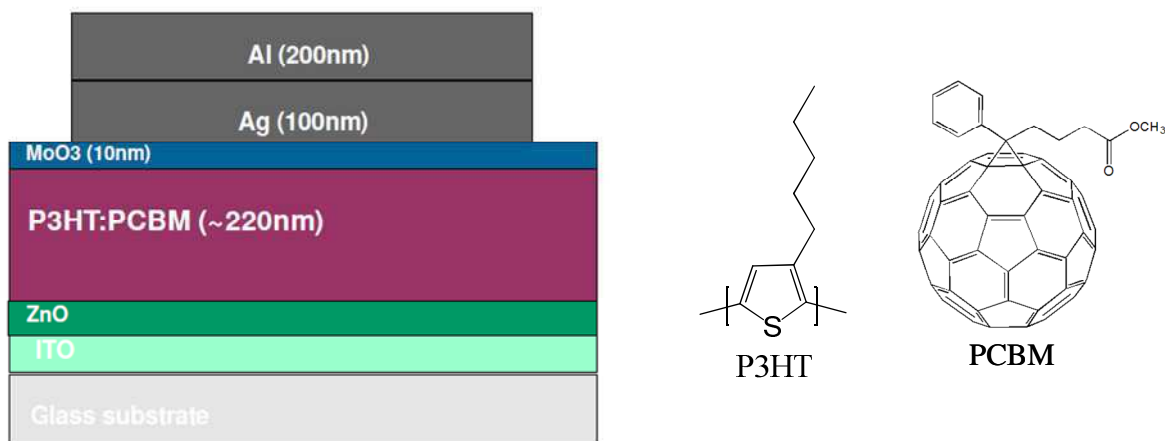


Figure V 30. Architecture du dispositif IMEC.

Le dispositif NREL possède également une architecture inverse avec illumination par la face ITO [298]. La couche active est constituée de P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:0,8 à partir d'une solution à 36 mg ml⁻¹ dans le dichlorobenzène anhydre. La couche active est déposée par spin-coating et aucune encapsulation n'est utilisée. L'architecture de cette cellule est reportée sur la Figure V 31.

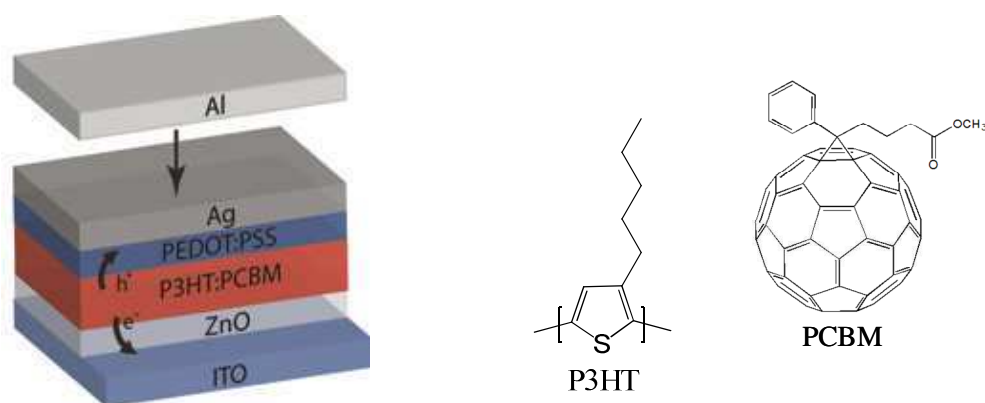


Figure V 31. Architecture du dispositif NREL.

Le dispositif HOLST est un dispositif d'architecture standard avec illumination par la face Verre/SiN [230]. Il fait partie des dispositifs dans lesquels l'ITO n'est pas utilisé. Il est remplacé par une grille d'argent, l'ensemble préparé sur verre sur lequel est déposée une couche de SiN. La couche active est constituée de P3HT/PC₆₀BM en ratio 1:1 déposée par spin-coating à partir d'une solution dans l'o-dichlorobenzène. Le système est encapsulé dans une résine époxy dite « inoxydable » : l'Araldite® Huntsman. L'architecture de cette cellule est reportée sur la Figure V 32.

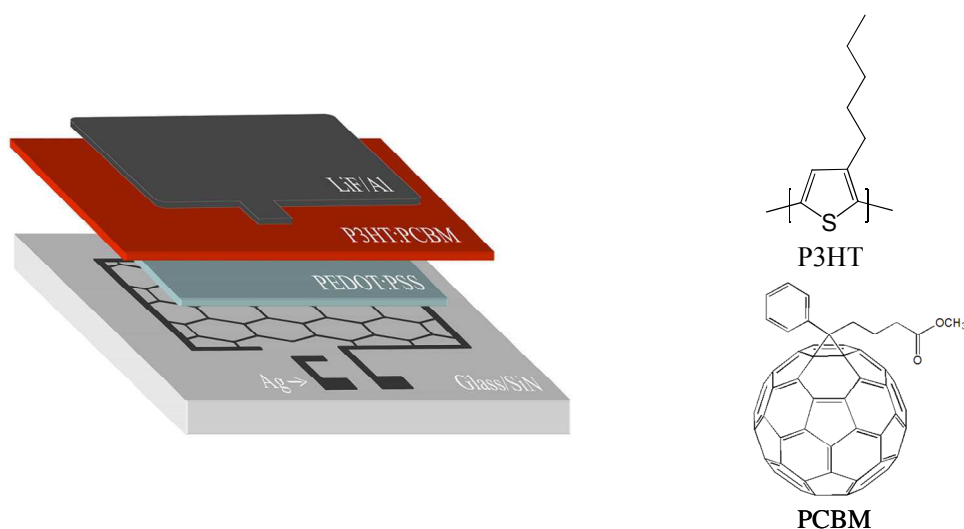


Figure V 32. Architecture du dispositif HOLST.

Le dispositif ISE est un dispositif d'architecture inverse avec illumination par la face arrière, à travers une grille d'Au déposée par évaporation [299]. La couche active est un mélange P3HT et PC₆₀BM à partir de solutions respectivement à 20 mg ml⁻¹ et de 14 mg ml⁻¹ dans l'oxylol (ortho-diméthylbenzène) déposées par spin-coating. Le système est encapsulé dans du verre. La Figure V 33 présente l'architecture du dispositif ISE.

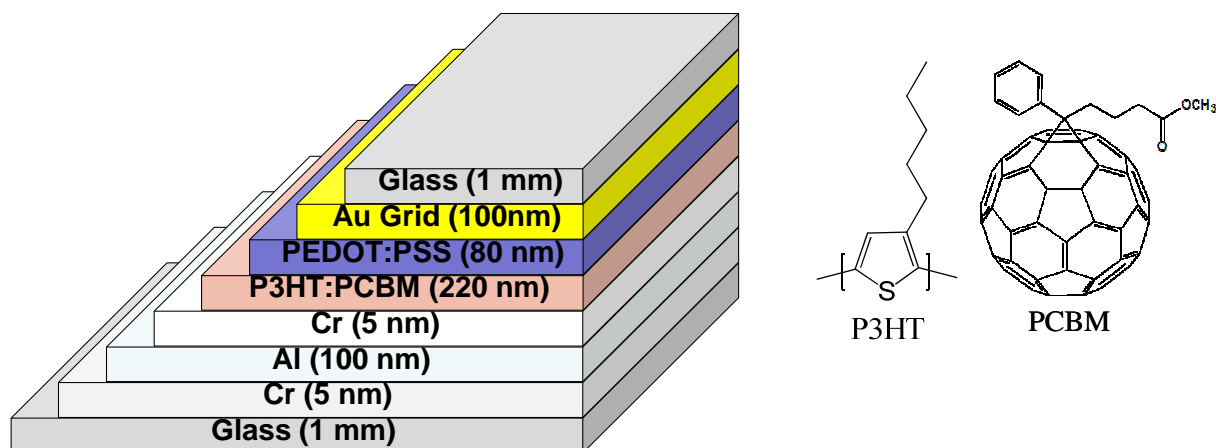


Figure V 33. Architecture du dispositif ISE.

Les dispositifs **RISO P** et **RISO S** sont des dispositifs inverses flexibles [200, 300]. Les deux dispositifs diffèrent de par leur couche active. La couche active du dispositif **RISO P** est un mélange de P3HT et de PC₆₀BM en ratio 1:1 dans le chlorobenzène. Pour le dispositif **RISO S**, la couche active est constituée d'un mélange de PC₆₀BM et d'un copolymère à base de polythiophène dont la structure chimique est décrite sur la Figure V 34. Les dispositifs sont encapsulés dans du PET. L'architecture de ces dispositifs est reportée sur la Figure V 34.

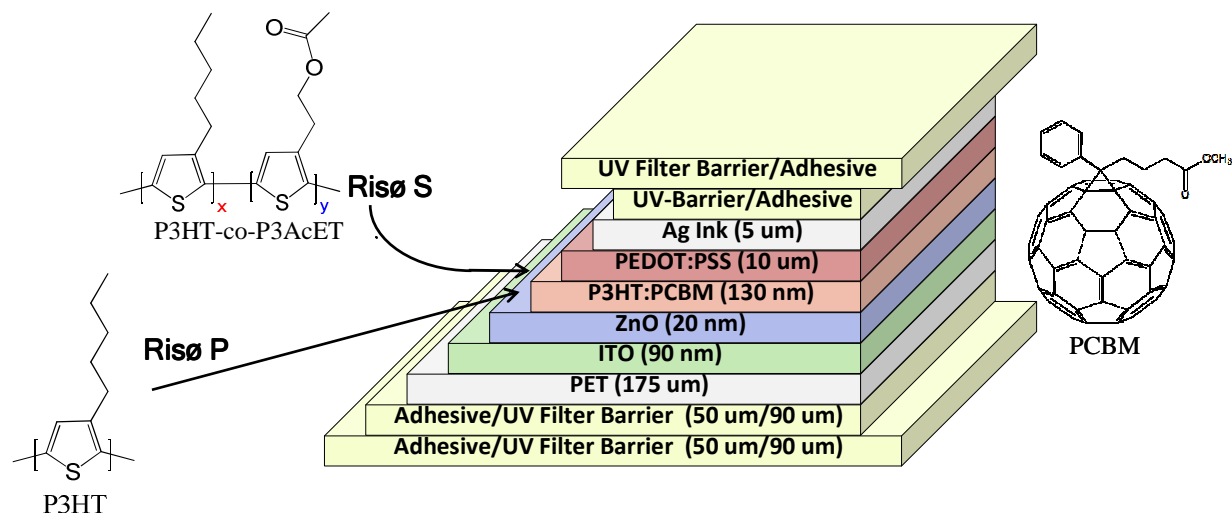


Figure V 34. Architecture des dispositifs RISO.

1.3 Performances initiales

Les performances PCE (Power Conversion Efficiency) de chaque dispositif mesurées avant vieillissement en mode « Full Sun » sont reportées dans le Tableau V 5. La valeur du

PCE est obtenue par le rapport entre la puissance électrique produite par le dispositif photovoltaïque et la puissance incidente de la lumière solaire.

Le résultat notable qui apparaît à la lecture du Tableau V 5 est la différence de performances qu'il peut exister entre les dispositifs avant vieillissement. Nous notons principalement que les dispositifs **HOLST** et **RISO** présentent de moins bonnes performances initiales (< 1,5%) par rapport aux autres dispositifs (> 2%).

	IAPP	IMEC	NREL	HOLST	ISE	RISØ P	RISØ S
AM 1.5	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2,7 ± 0,2	0,96 ± 0,09	2,59 ± 0,06	1,17 ± 0,06	1,5 ± 0,1
PCE (T _{S100})							

Tableau V 5. Performances initiales des différents dispositifs.

2 Comparaison des différents dispositifs avant vieillissement

2.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

L'analyse par spectroscopie UV-visible va permettre de caractériser la morphologie et l'homogénéité de la couche active. Les spectres UV-visible de chaque dispositif à base de P3HT sont comparés sur la Figure V 35. Les spectres UV-visible sont effectués sous la cathode, excepté pour le dispositif **NREL** pour lequel l'arrachement de la cathode n'a pas été possible.

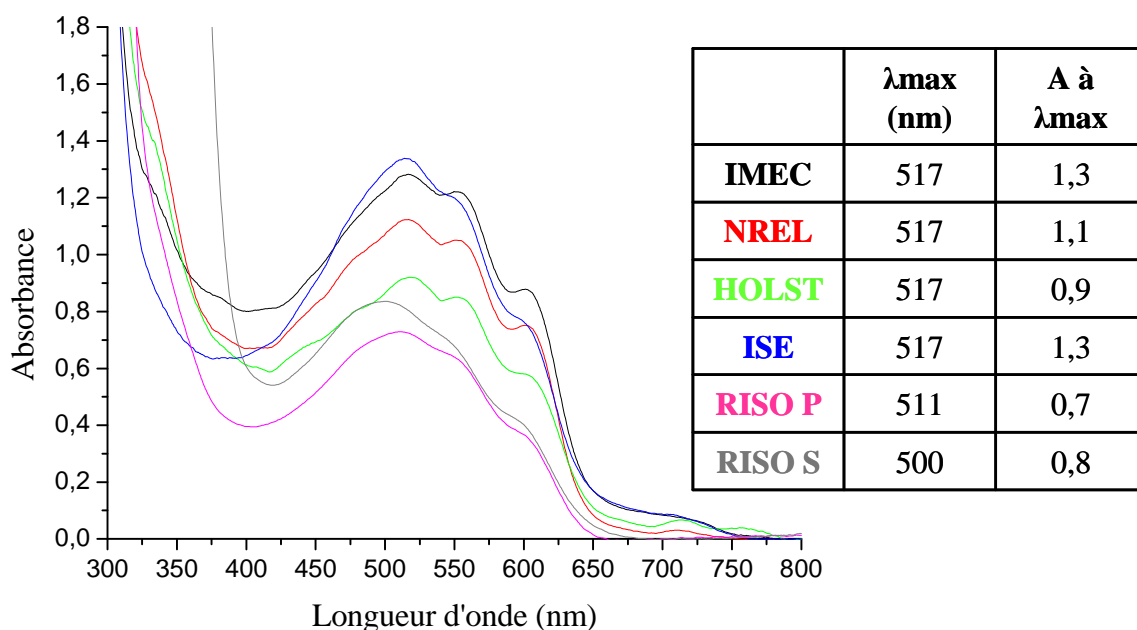


Figure V 35. Spectres UV-visible de chaque dispositif à base de P3HT : IMEC (noir), NREL (rouge), HOLST (vert), ISE (bleu), RISO P (rose) et RISO S (gris). Le tableau indique la longueur d'onde et l'absorbance au maximum d'absorption de chacun des dispositifs.

L'analyse de cette figure permet de mettre en évidence trois principales différences :

- La première est relative au maximum d'absorption : il est à 517 nm pour tous les dispositifs sauf pour le dispositif **RISO P** (511 nm) et le dispositif **RISO S** (500 nm). Le dispositif **RISO S** est le seul dispositif à base d'un copolymère du P3HT : dans ce copolymère, la longueur de conjugaison est donc moindre par rapport à un P3HT pur. Ensuite, le spectre UV du dispositif **RISO P** est également légèrement décalé par rapport aux autres. Le P3HT utilisé dans le dispositif **RISO P** (BASF, Sepiolid P200) n'est pas le même que celui utilisé dans les dispositifs **NREL** et **HOLST** (Plextronics, Plexcore OS 2100). Comme nous avons montré précédemment qu'une différence même infime de la microstructure du P3HT peut avoir des conséquences sur l'allure des spectres UV-visible (Chapitre 3), nous pourrions émettre l'hypothèse que la différence de maximum d'absorption est due à une microstructure différente du P3HT. Mais, comme le P3HT utilisé dans le dispositif **IMEC** est le même que celui utilisé dans le dispositif **RISO P**, cela signifie que le décalage du

maximum d'absorption dans le dispositif **RISO P** est seulement du aux conditions de mise en œuvre (par exemple un recuit différent).

- La seconde différence est relative à la bande d'absorption à 600 nm qui est plus intense pour les dispositifs **HOLST**, **NREL** et **IMEC**. La structuration de la couche active est donc meilleure au sein de ces trois dispositifs. Nous remarquons aussi qu'à partir du même P3HT, la structuration de la couche active est meilleure pour le dispositif **IMEC** que pour le dispositif **RISO P**. Les conditions de mise en œuvre des divers dispositifs étant différentes, ces résultats confirment que la méthode de dépôt du film, l'architecture choisie ou encore le traitement thermique appliqué à la couche active sont des points primordiaux à prendre en compte pour obtenir une bonne structuration de la couche active.

- La troisième différence est relative à l'intensité au maximum d'absorption. Pour les dispositifs **RISO S** et **RISO P** et le dispositif **HOLST**, l'absorbance UV-visible est plus faible ce qui va se traduire par une moins bonne capacité de la couche active à générer des excitons et par conséquent des performances plus faibles. Ce résultat explique les moins bonnes performances observées pour ces trois dispositifs dans le Tableau V 5.

Le spectre UV-visible du dispositif **IAPP** est reporté sur la Figure V 36.

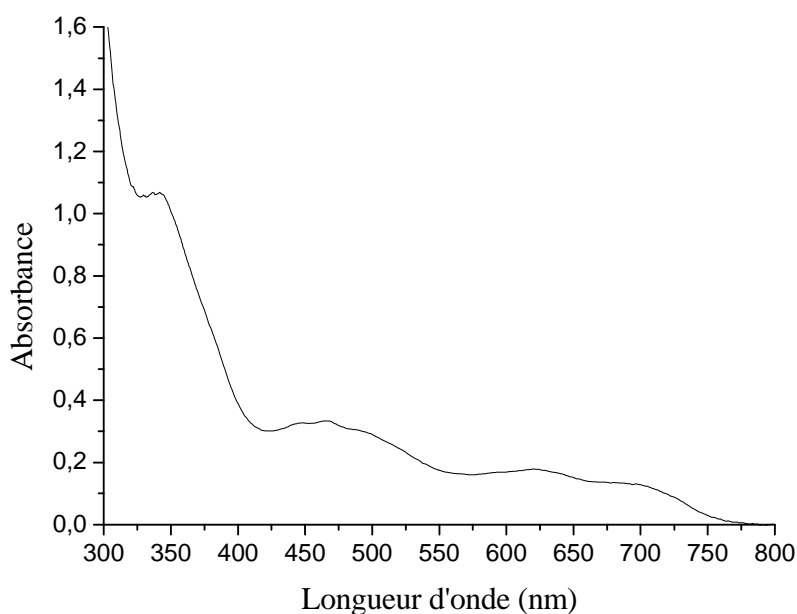


Figure V 36. Spectre UV-visible du dispositif IAPP à base de petite molécule.

Nous notons que les bandes caractéristiques du ZnPc, théoriquement le ZnPc présentent trois bandes d'absorption à 340 nm, \approx 630 nm et \approx 700 nm [301], sont bien identifiées sur le spectre UV-visible du dispositif IAPP.

Des tests de reproductibilité des spectres UV-visible, en effectuant la mesure du spectre à différents endroits de l'échantillon, ont été réalisés pour caractériser l'homogénéité de surface de la couche active des différents dispositifs.

Lorsque nous regardons à l'œil nu les dispositifs **RISO**, le dépôt de la couche active paraît très inhomogène. La mesure des spectres UV-visible dans trois zones différentes de l'échantillon s'est alors avérée indispensable de manière à vérifier l'homogénéité de la surface de la couche active (Figure V 37).

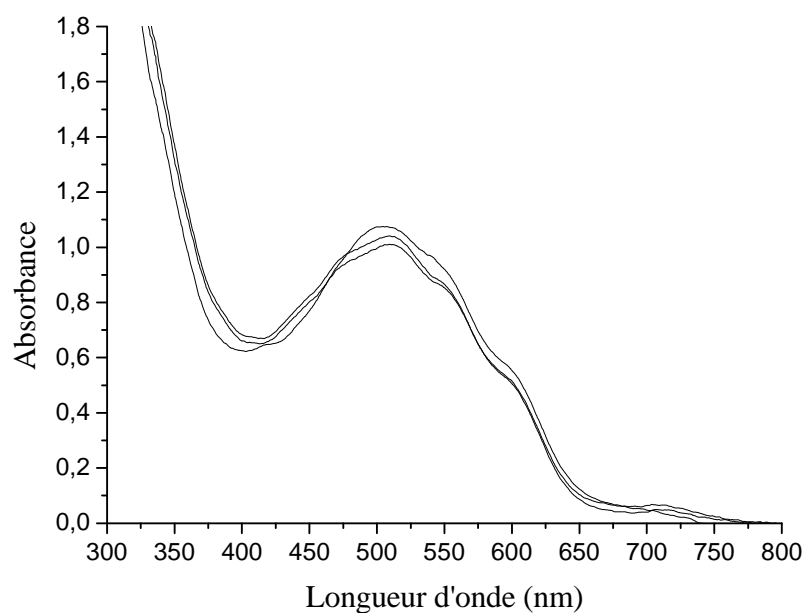


Figure V 37. Spectres UV-visible du dispositif RISO P dans trois zones différentes de l'échantillon.

La mesure des spectres UV-visible est très reproductible. Nous ne pouvons donc pas avec cette seule technique analytique conclure d'une éventuelle inhomogénéité de surface des dispositifs **RISO**.

Pour tous les autres dispositifs, la mesure s'est également avérée très reproductible excepté pour le dispositif **IMEC**. L'absorption varie de manière non négligeable d'une mesure à l'autre (Figure V 38) si nous nous plaçons à différents endroits de l'échantillon. Ce résultat suggère une surface très inhomogène de la couche active pour ce dispositif.

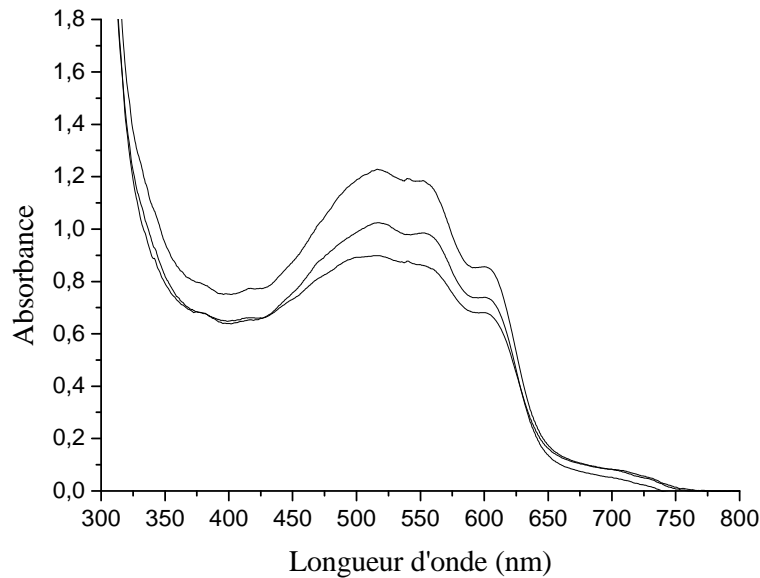


Figure V 38. Spectres UV-visible du dispositif IMEC à trois endroits différents de l'échantillon.

2.2 Analyse de la surface de la couche active par AFM

La morphologie des différents dispositifs a été déterminée par microscopie AFM à partir d'images en amplitude (topographie) et en phase (interactions chimiques) réalisées sous la cathode.

Dans le cas des dispositifs **IMEC** (a) et **HOLST** (b), la morphologie observée sur la Figure V 39 s'approche de la morphologie attendue dans le cadre d'un réseau interpénétré entre le P3HT et le PC₆₀BM. Les domaines riches en P3HT correspondent aux zones claires et les domaines riches en PC₆₀BM aux zones sombres [302-304].

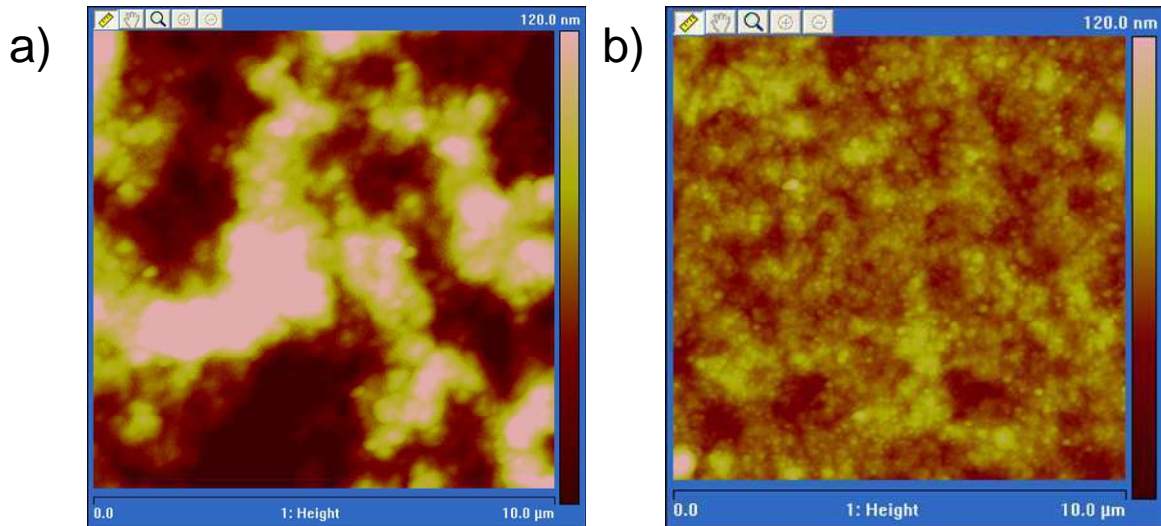


Figure V 39. Images AFM en amplitude de la couche active du dispositif IMEC (a) et du dispositif HOLST (b).

On peut toutefois remarquer que les deux cellules ne présentent pas la même topographie, le dispositif **IMEC** (a) présente une variation d'amplitude à la surface plus importante que dans le cas du dispositif **HOLST** (b), ceci étant d'autant plus marqué que les deux images sont présentées avec la même échelle en ordonnée (120 nm). D'après Li et al., la rugosité de surface de la couche active est une signature de la bonne organisation du P3HT, qui favorise la formation de domaines ordonnés dans le film fin [98]. La rugosité est par définition la déviation des valeurs le long de l'axe Z caractérisant la hauteur de la surface analysée. Dans le cas d'images obtenues par AFM, il est préférable d'utiliser la déviation standard des valeurs le long de l'axe Z que l'on appelle RMS (Root-Mean-Square). Cette valeur nous donne une valeur moyenne de la rugosité de l'échantillon. Pour ce faire, trois sections de profil des images AFM en amplitude ont été réalisées. Les valeurs de RMS sont reportées dans le Tableau V 6 ci-dessous :

Dispositif	RMS (nm)
IMEC	37 ± 5
HOLST	9 ± 1

Tableau V 6. Valeur de RMS des dispositifs IMEC et HOLST.

La forte rugosité du dispositif **IMEC** explique la meilleure structuration de la couche active, et notamment la meilleure cristallisation du P3HT (bande à 600 nm), observée pour ce dispositif par spectroscopie UV-visible. Par contre, d'après les travaux de Peng et al., si la variation topographique est trop importante, le réseau interpénétré sera moins bon et cela devrait se traduire par un transfert de charge moins efficace [302]. On a alors un lien direct entre efficacité et rugosité. Pourtant, le dispositif **IMEC** présente de meilleures performances avant irradiation que le dispositif **HOLST**. Ce résultat s'explique par le fait qu'une forte rugosité de surface de la couche active peut expliquer de mauvaises performances mais ne va pas forcément l'impliquer. Les propriétés photovoltaïques d'un tel dispositif ne dépendent pas uniquement de la morphologie de la couche active mais également de toutes les autres couches présentes dans le système et les différentes interfaces engendrées. La couche active du dispositif **IMEC** est déposée sur une couche de ZnO, alors que pour le dispositif **HOLST** la couche active est déposée sur une couche classique de PEDOT-PSS. Lim et al. ont montré que la surface d'un dépôt de ZnO se présente sous la forme d'ondulations ou d'arêtes plus ou moins hautes en fonction des conditions de dépôt [305]. Ainsi, après dépôt de la couche active, la surface du film sera plus rugueuse [306] que dans le cas d'un dépôt sur un film mince de PEDOT-PSS.

Dans le cas des dispositifs **RISO** (Figure V 40), une importante hétérogénéité de structure est observée. Deux structures sont distinctement visibles : des domaines sous forme de lamelles d'une part et une zone plus granuleuse d'autre part. On peut directement écarter le fait que le copolymère P3HT soit à l'origine de ce phénomène puisque la même morphologie est observée dans le cas de la cellule contenant un P3HT classique.

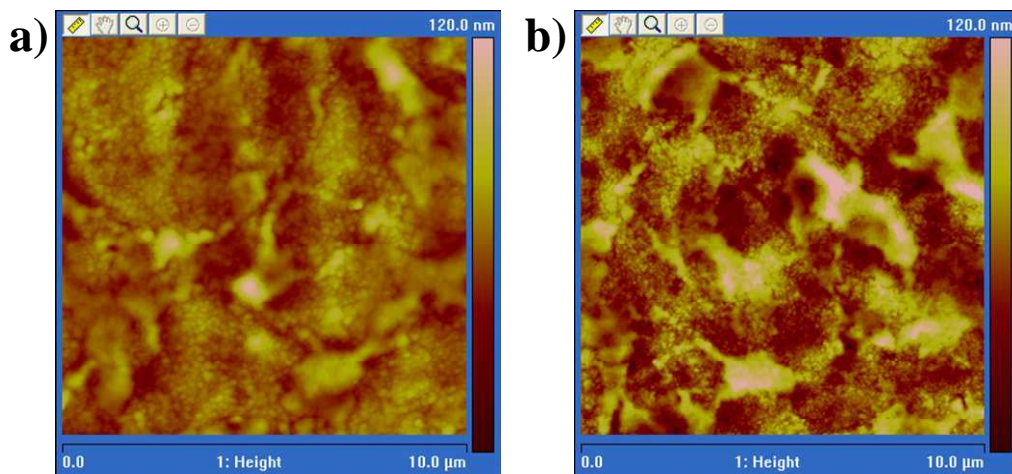


Figure V 40. Images AFM en amplitude des dispositifs RISO P (a) et RISO S (b).

Afin de confirmer cette morphologie particulière, plusieurs images ont été enregistrées dans différentes zones. Ces images sont données sur la Figure V 41.

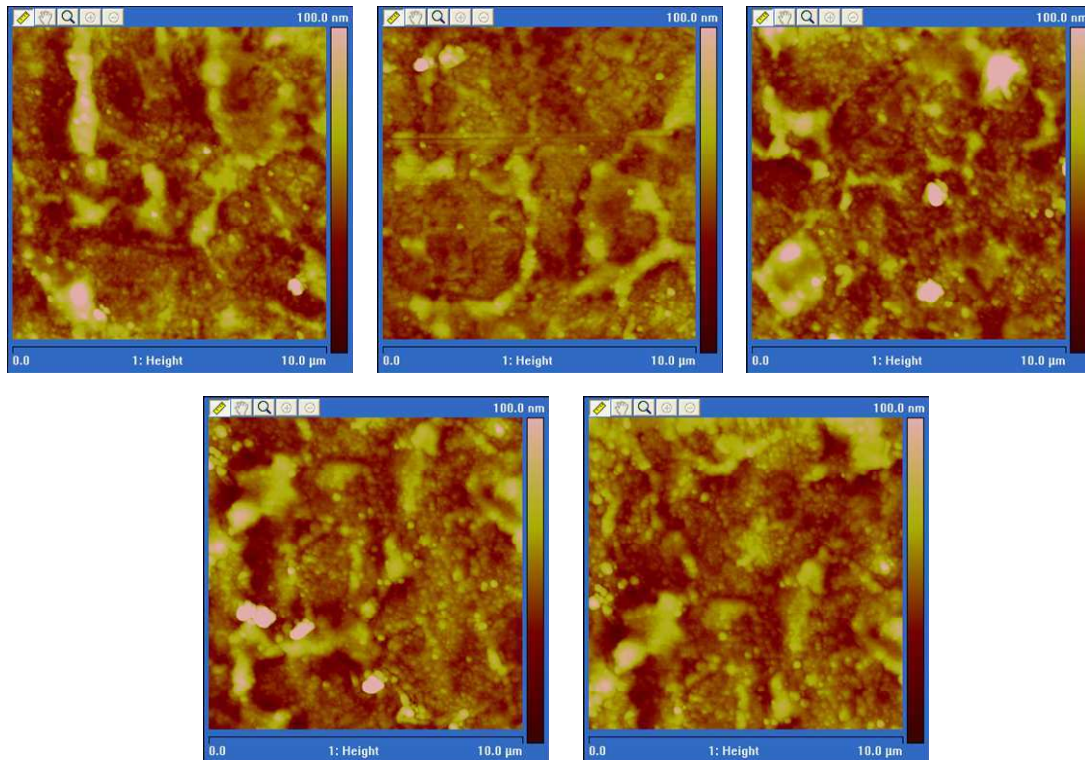


Figure V 41. Images AFM en amplitude du dispositif RISO P réalisées à différents endroits de la surface de l'échantillon.

La morphologie étant la même à différents endroits de l'échantillon, nous pouvons confirmer qu'il ne s'agit pas d'un artefact de mesure mais bien de la morphologie réelle de la couche active. Afin de déterminer la nature des deux zones observées, des images en phase de ces cellules ont été réalisées. La Figure V 42 présente l'image AFM en phase du dispositif **RISO P** ainsi qu'un agrandissement de l'image en phase sur une zone lamellaire de la couche active.

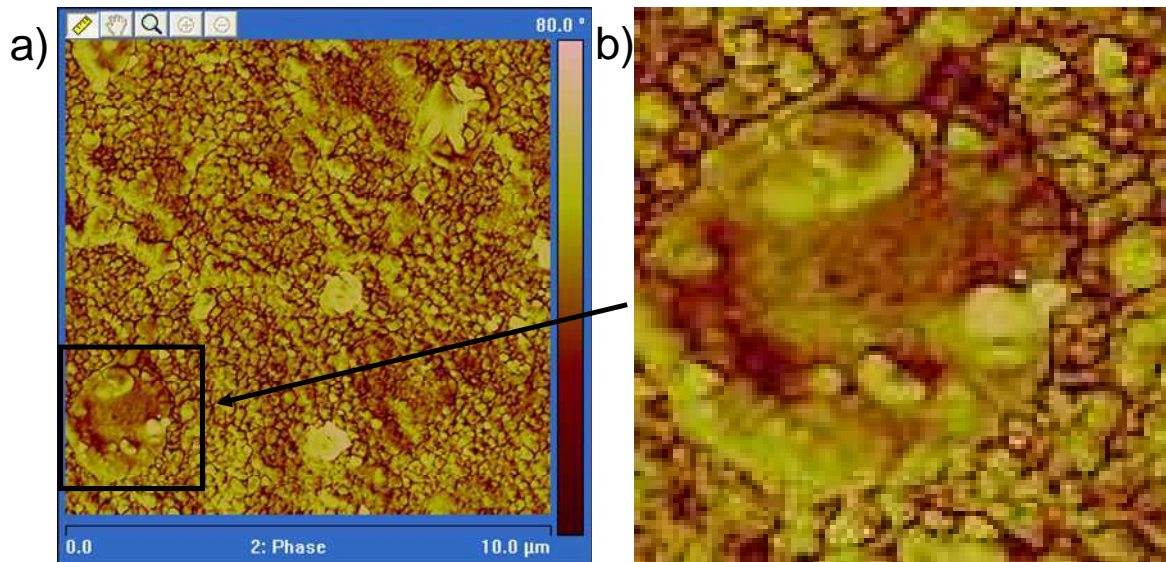


Figure V 42. (a) Image AFM en phase du dispositif RISO P à T100. (b) Agrandissement de 3 x 3 µm de la zone encadrée de l'image en phase.

Du point de vue topographique, on retrouve sur l'image en phase les mêmes zones : une zone présentant des lamelles, structures organisées, et une zone « granuleuse ». L'image de phase permet d'obtenir non seulement une information en terme de topographie mais également en terme d'interaction chimique de la pointe avec la surface analysée. Sur l'image en phase, on peut remarquer (zone agrandie) la présence d'un grain qui est composé de plusieurs lamelles. Ce type de structure est caractéristique d'un cristal formé d'un ensemble de cristallites. Ce type d'agencement a déjà été décrit dans la littérature et correspond à un cristal de PC₆₀BM [97, 126, 307]. Sachant que toutes les zones lamellaires présentent le même type de morphologie, on peut se demander si la couche active ne présente pas des cristaux de PC₆₀BM sous la forme de lamelle séparés par une zone granuleuse de P3HT ce qui expliquerait la mauvaise structuration observée par spectroscopie UV-visible, et les faibles performances du dispositif.

Le dispositif **ISE** a été également étudié par AFM. Les images AFM en amplitude et en phase de la couche active du dispositif **ISE** sont reportées sur la Figure V 43.

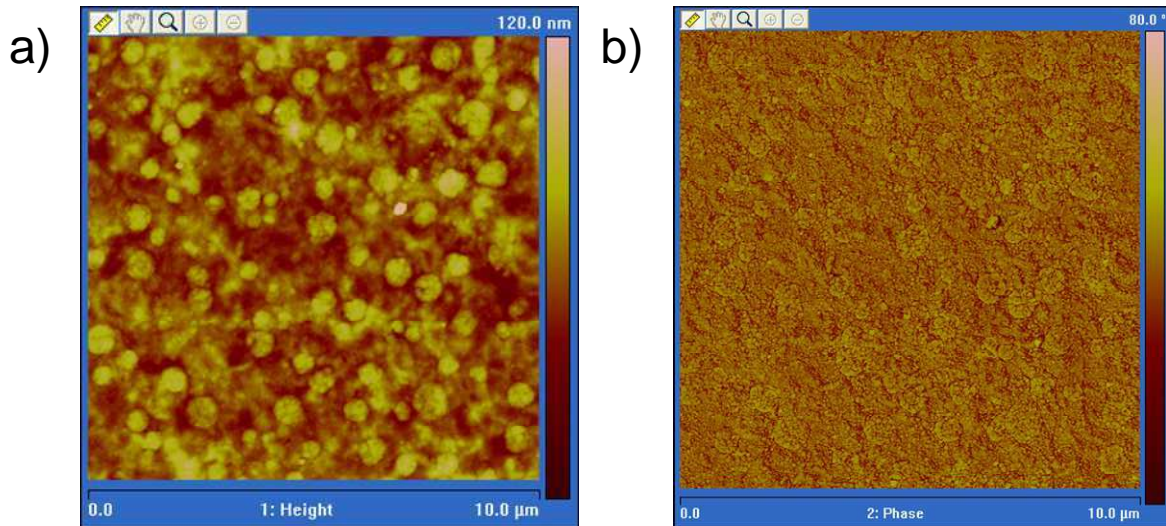


Figure V 43. Images AFM de la surface de la couche active du dispositif ISE en amplitude (a) et en phase (b).

La morphologie de la couche active du dispositif **ISE** est particulière puisque nous observons, en amplitude, la présence de nodules. Ce type de morphologie ne correspond pas à un réseau interpénétré P3HT/PC₆₀BM. Par contre, ce type de nodules a déjà été observé dans le cas de l'étude d'espèces métalliques (Cu [308], Au [309]) ou d'oxydes métalliques (oxyde de cuivre [310], oxyde de titane [311] ou encore silice [312]). Cette hypothèse n'est pas illogique puisque la couche active, au sein de ce dispositif, est directement déposée sur une couche inorganique qui pourrait modifier les images obtenues par microscopie à force atomique. Si nous supposons que l'image obtenue par AFM en terme de topographie est influencée par la présence de la couche inorganique, on devrait pouvoir confirmer cette hypothèse lors de l'étude de l'image en phase. En effet, si en phase, les structures cylindriques sont confondues en terme de contraste avec la matrice, cela signifie qu'elles sont : soit chimiquement proches de la matrice, soit qu'elles possèdent une hauteur (z) voisine de celle de la matrice.

Sur la Figure V 43 (b), l'image en phase présente peu de contraste, cela implique que les nodules sont soit de la même structure chimique que la matrice, soit qu'ils présentent une hauteur voisine. Ces deux constatations ne peuvent pas coïncider avec le dispositif étudié. Si les nodules étaient des cristaux de PC₆₀BM, ils présenteraient une variation de contraste de phase plus importante comme nous l'avons observé pour les dispositifs précédents (cf. Figure V 42). De plus, l'image topographique montre, par l'analyse de la rugosité ($RMS = 12,1 \pm 0,4$

nm) élevée, que les nodules sont beaucoup plus hauts et donc devraient présenter une variation de contraste de phase plus importante s'ils appartenaient à la matrice analysée.

Une explication possible est alors donnée par Figure V 44 ci-dessous.

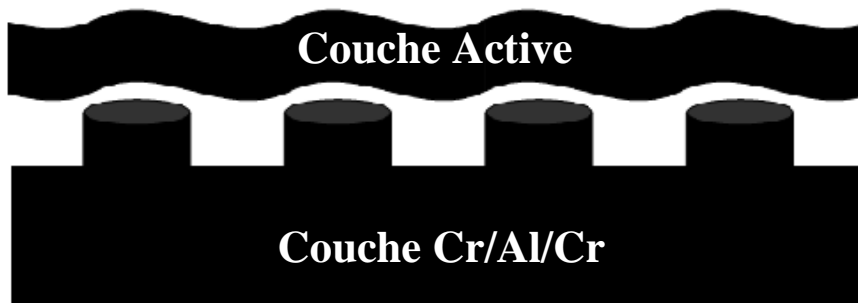


Figure V 44. Représentation de l'effet topographique de la couche Cr/Al/Cr sur la couche active.

La couche inorganique, située en dessous, déforme la couche active. Par conséquent, les nodules seront visibles en topographie mais ne seront pas ou que peu détectés par analyse en phase.

Finalement, le dispositif **IAPP** a été analysé. Ce dispositif ne peut pas être comparé aux autres dispositifs puisque la couche active est un mélange de ZnPc et C₆₀, c'est-à-dire de molécules et non de macromolécules. Nous observons dans le cas de ce dispositif, l'image classique d'un dépôt de phtalocyanine métallique caractérisé par la présence d'un réseau organisé montrant une sorte de « carrelage » [313-315] (Figure V 45).

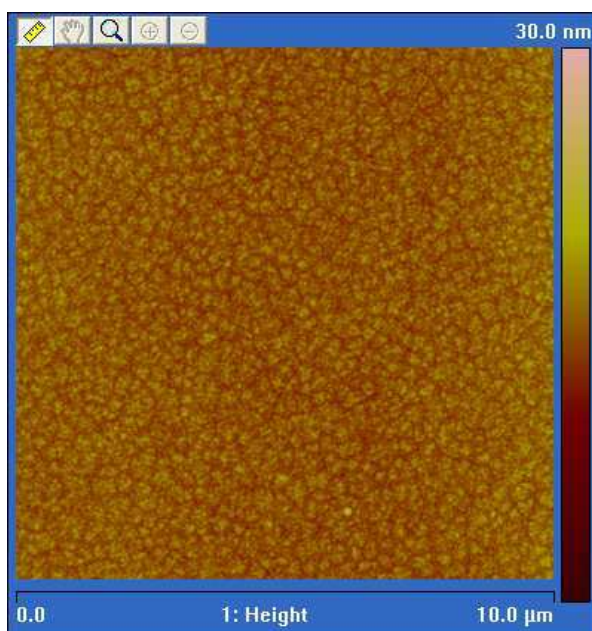


Figure V 45. Images AFM en amplitude du dispositif IAPP.

L'**IAPP**, qui est le seul dispositif à base de petite molécule, présente bien évidemment une rugosité beaucoup plus faible que celle des dispositifs précédents : $RMS = 1,5 \pm 0,3$.

2.3 Analyse par microfluorescence

Les analyses par microfluorescence permettent de caractériser la composition de la couche active, et notamment de mettre en évidence la formation d'agrégats de P3HT et de PC₆₀BM.

Nous avons reporté sur la Figure V 46 les spectres d'émission de fluorescence. Nous pouvons tout d'abord observer que l'intensité de l'émission de fluorescence est du même ordre de grandeur quelle que soit la couche active utilisée. Par contre, l'allure des spectres est différente. Une seule émission centrée à 700 nm pour les deux dispositifs **RISO** est observée. Par contre deux émissions à 675 nm et 725 nm, attribuées respectivement au P3HT et au PC₆₀BM comme nous l'avons vu au début du chapitre, sont observées dans le cas des autres dispositifs (**IMEC**, **NREL**, **HOLST**, **ISE**) ce qui suggère la formation d'agrégats de chacun des deux composants [188]. Les images AFM ont effectivement montré une séparation de phase pour les dispositifs **IMEC** et **HOLST** avec présence des deux composants P3HT et PC₆₀BM. Les spectres d'émission de fluorescence mal définis des dispositifs **RISO** confirment la mauvaise structuration de la couche active qui a été observée par AFM.

Rappelons que pour une couche active idéale, la fluorescence du P3HT devrait être totalement désactivée par le PC₆₀BM.

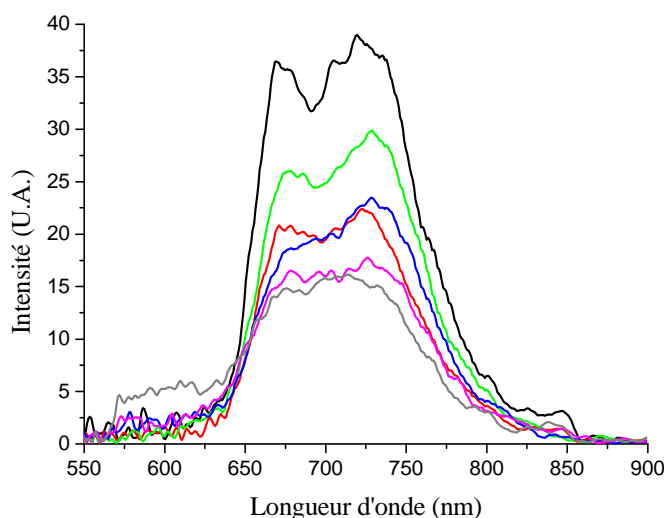


Figure V 46. Spectres d'émission de fluorescence de chaque dispositif : IMEC (noir), NREL (rouge), HOLST (vert), ISE (bleu), RISO P (rose) et RISO S (gris) avant irradiation.

Pour certains dispositifs, nous avons été à même de comparer l'émission de fluorescence de la couche active sous la cathode et à côté de la cathode. Les spectres reportés sur la Figure V 47 montrent qu'il n'y a pas de différence significative tant du point de vue allure du spectre qu'intensité à côté et sous la cathode.

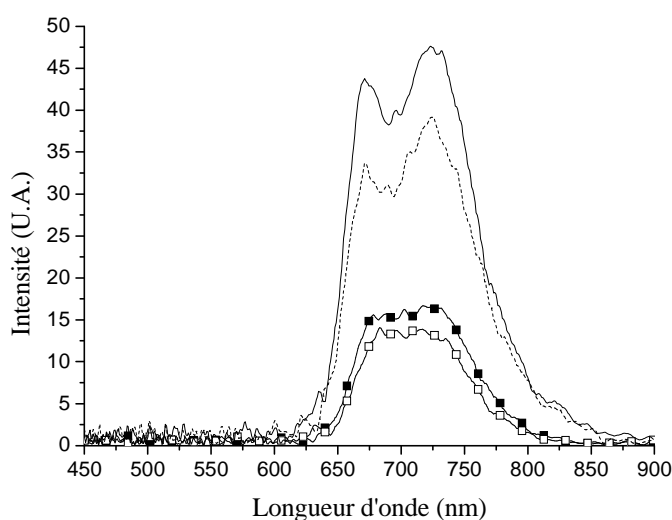


Figure V 47. Spectres d'émission de fluorescence du dispositif IMEC à côté (trait plein) et sous la cathode (pointillé) et du dispositif HOLST à côté (-■-) et sous la cathode (-□-).

Pour terminer ce paragraphe, nous reportons les résultats obtenus lors de l'analyse du dispositif ISE. Deux zones différentes de l'échantillon ont été étudiées. La zone 2 correspond à la partie de la couche active au dessus de la couche Cr/Al/Cr et la zone 1 est à côté comme cela est décrit sur la Figure V 48a. On observe que les spectres enregistrés dans ces deux zones sont différents tant en terme d'allure que d'intensité.

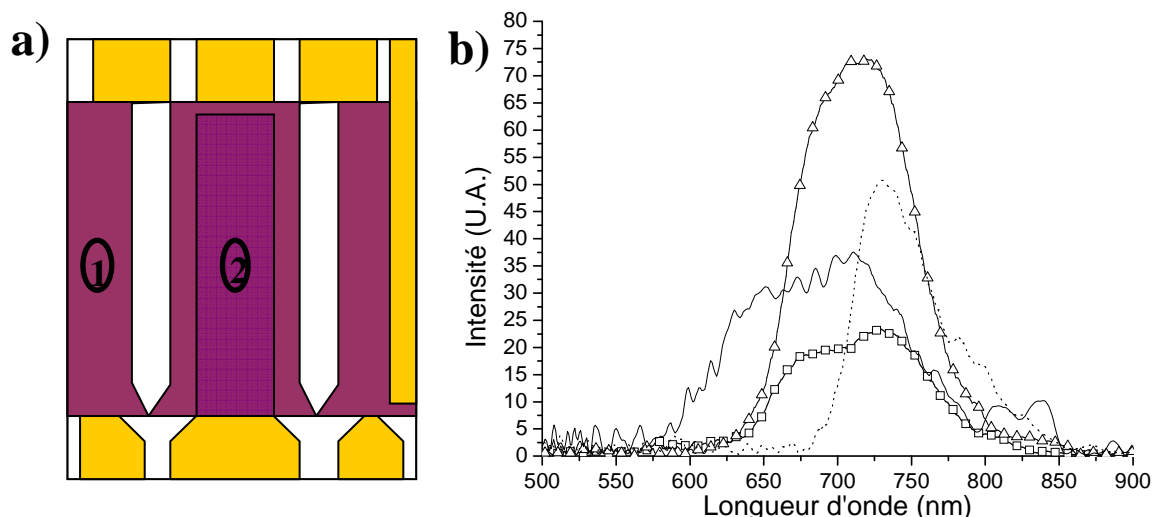


Figure V 48. (a) Schéma du dispositif ISE. (b) Spectres d'émission de fluorescence de la zone 1 (-□-) et de la zone 2 (-Δ-) du dispositif ISE ainsi que les spectres d'émission de fluorescence du P3HT pur (trait plein) et du PC₆₀BM pur (pointillé).

Le spectre de la zone 1 qui n'est pas sur la couche Cr/Al/Cr a la même allure que le spectre des dispositifs précédemment décrits (IMEC, NREL, HOLST). Par contre, la zone 2 montre un spectre d'émission de fluorescence différent avec un maximum d'émission centré à 717 nm. Ce résultat signifie que nous pouvons difficilement analyser la couche active au dessus de la couche Cr/Al/Cr car une émission de fluorescence, autre que celle du P3HT ou du PC₆₀BM, masque ces dernières.

3 Mécanismes de dégradation des dispositifs. Vieillissement de la couche active

3.1 Evolution des performances des dispositifs sous irradiation

La Figure V 49 montre un récapitulatif de l'évolution des performances des différents dispositifs au cours des 600 premières heures de vieillissement sous illumination en mode « Full Sun » [21].

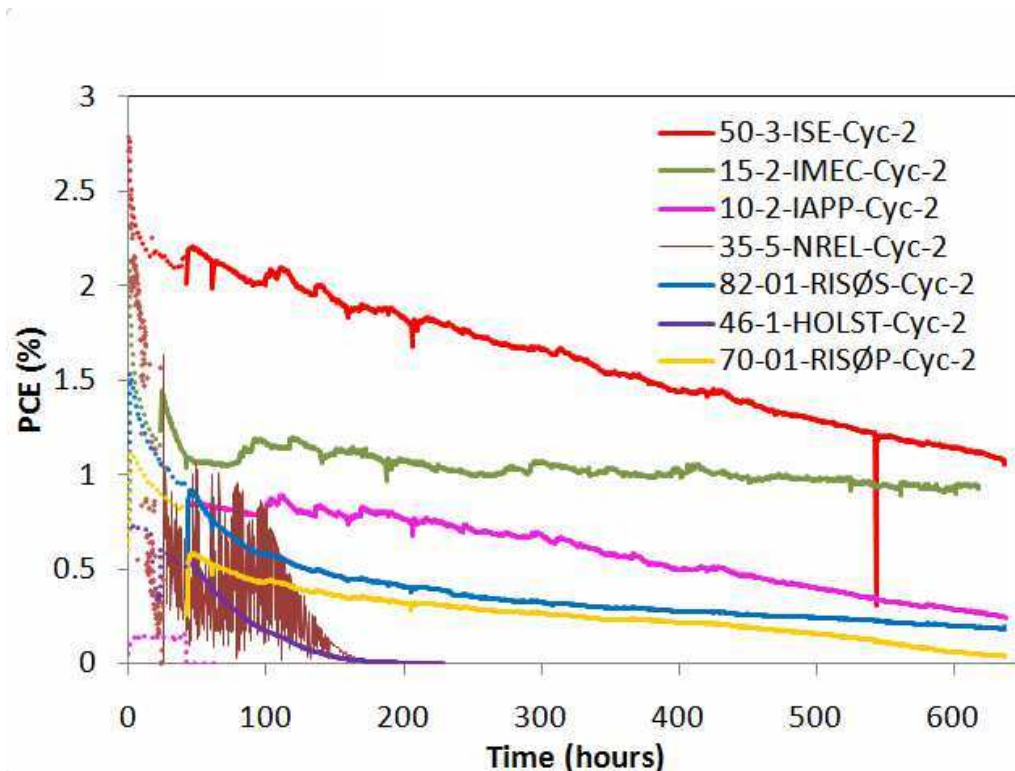


Figure V 49. Evolution des performances des dispositifs sous illumination en mode « Full Sun » à 85°C [287].

L'évolution des performances en fonction du temps (Figure V 49) présente deux phases :

- une décroissance exponentielle rapide durant les 50 à 100 premières heures,
- une diminution plus lente des performances au delà.

Comme nous l'avons détaillé dans la partie bibliographique, l'allure de ces courbes est celle classiquement reportée dans la littérature scientifique : une décroissance rapide

généralement attribuée à la dégradation de la cathode, suivie d'une évolution plus lente qui mettrait en jeu le vieillissement de la couche active [135-137].

Si nous analysons plus particulièrement l'évolution des courbes reportées sur la Figure V 49 pendant la deuxième phase, on note des différences de stabilité entre les dispositifs. Les performances évoluent peu pour les dispositifs **RISO S et IMEC**. A l'opposé, les dispositifs **HOLST et NREL** se dégradent très rapidement ; on distingue d'ailleurs très difficilement la première phase de la seconde.

3.2 Mécanismes de dégradation des dispositifs. Vieillissement de la couche active des dispositifs

Pour chaque dispositif, nous allons reporter les mécanismes de dégradation qui ont été suggérés sur la base des analyses non destructives à savoir par LBIC (Laser Beam Induced Current), par imagerie de luminescence, de photoluminescence ou d'électroluminescence, ou encore par IPCE (Incident Photon to Charge Carrier Efficiency) [287, 295]. Nous confronterons ces résultats à ceux que nous avons obtenus en analysant plus spécifiquement la couche active c'est-à-dire son vieillissement au sein de la cellule. En particulier, on se propose de répondre à la question suivante : est-ce que le vieillissement de la couche active intervient pendant la deuxième phase d'évolution des performances des dispositifs (voire pendant la première)? Sur la base de nos précédents résultats, nous présenterons les dispositifs en trois groupes : les dispositifs non encapsulés d'abord (**IMEC, NREL et IAPP**), les dispositifs partiellement encapsulés ensuite (**RISO**) et enfin les dispositifs encapsulés (**ISE et HOLST**).

3.2.1 Le dispositif IMEC

Rappelons tout d'abord que le dispositif **IMEC** est une cellule inverse où la couche de PEDOT-PSS est remplacée par une couche de MoO₃, ce qui devrait lui conférer une meilleure stabilité à l'air ambiant notamment à l'humidité. Il est toutefois bon de noter que les oxydes semi-conducteurs (MoO₃, ZnO) sont sensibles à l'humidité.

Une perte de 60 % des performances initiales est observée après 50 heures d'irradiation, perte due à la diminution de toutes les grandeurs photovoltaïques

caractéristiques (J_{CC} , V_{OC} , FF). Ensuite, les paramètres se stabilisent et la dégradation est relativement stable sur une durée allant jusqu'à 1200 heures.

Une délamination de l'électrode supérieure a été observée pour ce dispositif avant irradiation. Cette délamination est attribuée à une oxydation de l'électrode en aluminium qui intervient rapidement comme le dispositif n'est pas encapsulé. La dégradation du dispositif IMEC se déroule en deux temps. Tout d'abord, une oxydation de l'argent est observée au niveau de l'interface entre la couche d'argent et la couche de MoO₃. Cette oxydation est consécutive à la diffusion d'eau et d'oxygène depuis le bord de la cellule ou au niveau de micro-trous (Figure V 50 b). Dans les zones où il n'y a pas oxydation de l'électrode, l'argent pénètre et diffuse dans la couche de MoO₃ ce qui diminue son travail de sortie. La tension de circuit ouvert diminue et l'injection des trous dans la HOMO du P3HT est perturbée d'où la première phase rapide de dégradation des performances pendant les premières heures d'irradiation. Dans les zones où la couche d'oxyde d'argent se forme, il n'y a pas pénétration de l'argent dans la couche de MoO₃. Une fois que la couche d'oxyde d'argent formée a totalement recouvert l'interface (Figure V 50 c), l'extraction des charges reste possible et les performances restent stables.

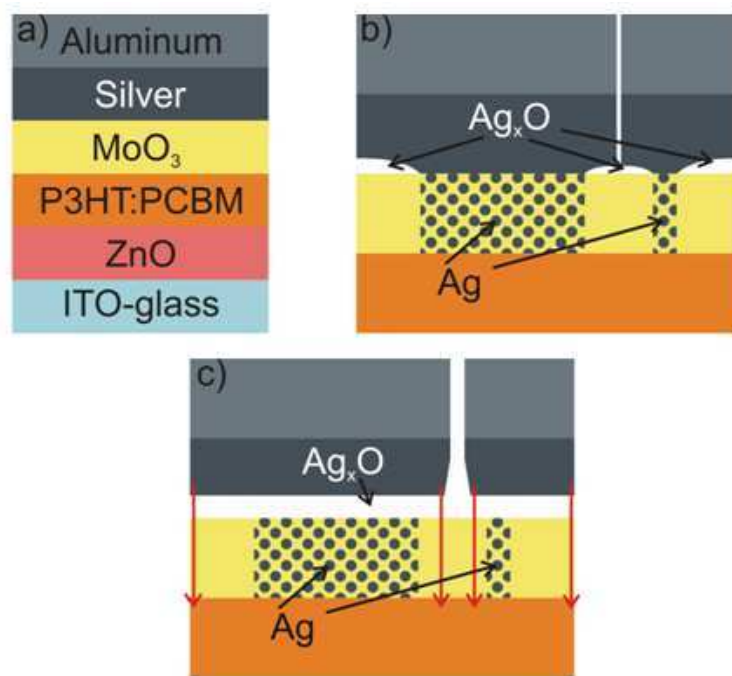


Figure V 50. Structure du dispositif IMEC (a) et mécanismes de dégradation proposés (b,c) [287].

Les analyses IPCE ont montré la modification de la couche MoO₃ du fait de son contact avec l'air ambiant comme le dispositif n'est pas encapsulé. Ces analyses n'ont pas révélé de dégradation du P3HT [295].

En conclusion, l'ensemble de ces résultats n'indiquerait pas de dégradation de la couche active de la cellule au cours du vieillissement.

Nous avons analysé tout d'abord la couche active par spectroscopie UV-visible. Les spectres normalisés reportés sur la Figure V 51 montrent qu'il n'y a pas de différence significative en terme d'allure quand la cellule a perdu 50 % de ses performances initiales. Malgré le fait que le dispositif ne soit pas encapsulé, l'oxydation du P3HT n'a pas eu lieu soit parce que l'oxygène n'a pas eu le temps de diffuser jusqu'à la couche active, soit du fait de l'effet stabilisant du PC₆₀BM confirmant ainsi les analyses par IPCE.

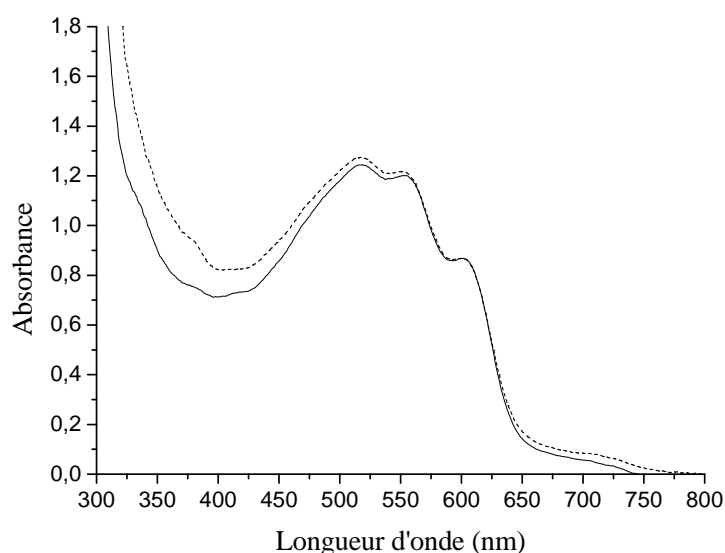


Figure V 51. Spectres UV-visible du dispositif IMEC à côté de la cathode avant irradiation (trait plein) et à T50 (pointillé).

Nous avons ensuite analysé la couche active par microfluorescence, entre les cathodes et sous la cathode. Il n'y pas d'évolution de la fluorescence de la couche active sous la cathode quand la cellule a perdu 50 % de ses performances. Par contre, la fluorescence a fortement diminué quand la couche active est analysée à côté de la cathode. Cette évolution traduirait un début d'oxydation de la couche active dans cette zone qui est au contact de l'air pendant l'irradiation. Les produits d'oxydation formés désactiveraient la fluorescence du

P3HT comme cela a déjà été suggéré pour le MDMO-PPV [268], et comme nous l'avons montré pour le P3HT dans le chapitre 3 (Figure V 52). Pourtant, si nous ne considérons pas la perte d'intensité d'absorbance que nous ne pouvons pas évaluer du fait de l'inhomogénéité de la couche active du dispositif IMEC, nous observons toutefois sur les spectres UV-visible de la Figure V 51 ni décalage du maximum d'absorption, ni diminution de l'intensité de la bande à 600 nm, deux évolutions qui seraient synonymes de dégradation de la couche active.

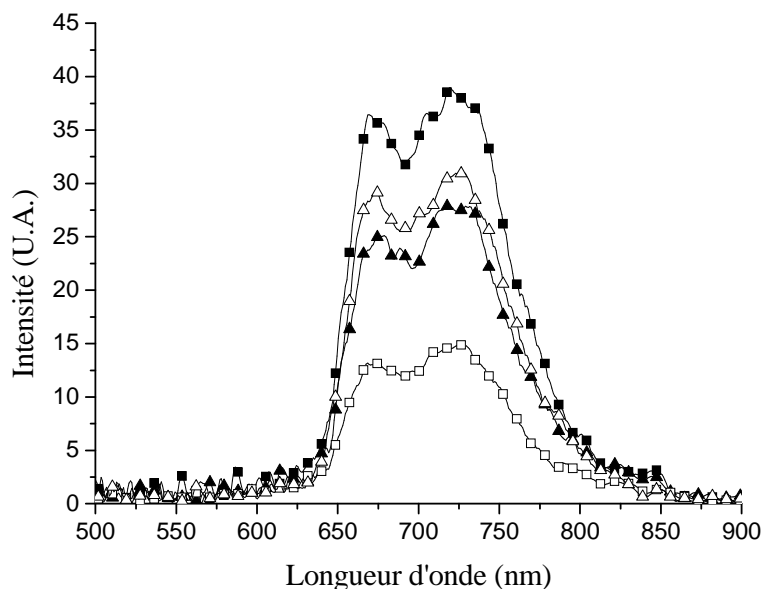


Figure V 52. Spectres d'émission de fluorescence des dispositifs IMEC au maximum des performances (symbole plein) et à 50 % de perte des performances (symbole vide) à côté de la cathode (carré) et sous la cathode (triangle).

La couche active a ensuite été analysée par images AFM en amplitude. Nous avons reporté sur la Figure V 53 les images correspondant à T100 et T50.

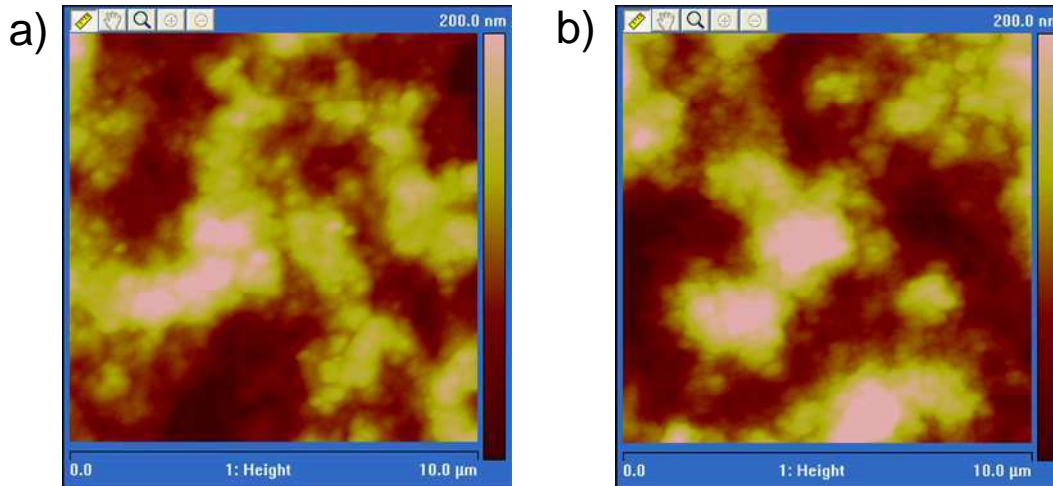


Figure V 53. Images AFM en amplitude de la surface de la couche active du dispositif IMEC au maximum des performances T100 (a) et une fois que le dispositif a perdu 50 % de ses performances T50 (b) sous illumination en mode « Full Sun ».

Comme observé sur la Figure V 53, la surface de la couche active est beaucoup plus rugueuse pour le dispositif T50 que pour le dispositif T100. Ce résultat est confirmé par la mesure de RMS (Tableau V 7) qui montre que la rugosité a augmenté quand le dispositif a perdu 50 % de ses performances initiales. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'une augmentation de la rugosité entraîne une perte du réseau interpénétré et par conséquent une diminution des propriétés photovoltaïques [302] ce que nous avons observé sur la Figure V 49.

	T100	T50 Full Sun
RMS	37 ± 5	58 ± 9

Tableau V 7. Valeur moyenne de la rugosité de surface pour les dispositifs IMEC au maximum des performances et à 50 % de perte des performances après une illumination en mode « Full Sun ».

Pour conclure sur la dégradation du dispositif IMEC, les pertes de performances sont expliquées par une oxydation de l'argent au niveau de l'interface entre la couche d'argent et la couche de MoO₃ et une diffusion de l'argent au sein de la couche de MoO₃. Nous n'avons pas pu observer la présence de traces d'argent au niveau de la couche active. Notre étude a confirmé qu'une modification de la morphologie de la couche active n'est *a priori* pas à

l'origine de la dégradation puisqu'aucune modification n'a été observée au cours du vieillissement. Par contre, l'évolution de la rugosité de la couche active à l'interface avec la couche de MoO₃ pourrait expliquer la perte des performances puisqu'il est bien connu qu'une très faible évolution des interfaces peut avoir des conséquences drastiques sur les performances photovoltaïques.

3.2.2 Le dispositif NREL

Le dispositif **NREL** n'est pas encapsulé et a une architecture similaire à celle du dispositif **IMEC** excepté le fait que le dispositif **NREL** a une couche de PEDOT-PSS alors que le dispositif **IMEC** a une couche de MoO₃. On a aussi montré que le dispositif **NREL** est moins stable que le dispositif **IMEC** (Figure V 49).

Comme pour le dispositif **IMEC**, une oxydation de la couche d'argent est observée au niveau des bords de la cellule ainsi qu'au niveau de micro-trous. Mais la présence de la couche de PEDOT-PSS dans le dispositif **NREL** le rend plus instable. En effet, l'argent diffuse par électro-migration à travers la couche de PEDOT-PSS et la couche active (Figure V 54). Des courts-circuits sont alors engendrés au sein de la couche active ce qui induit la perte totale des performances au bout de seulement 200 heures de vieillissement.

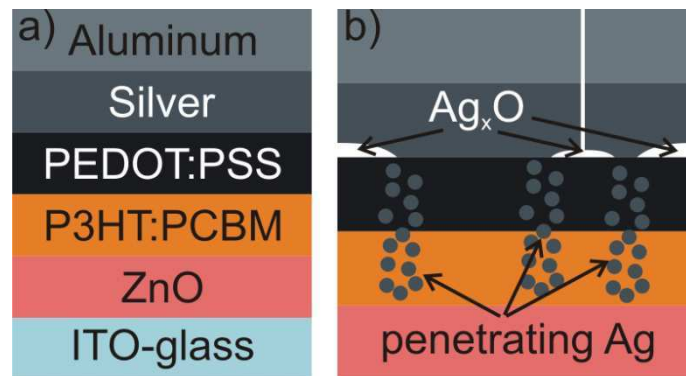


Figure V 54. Structure du dispositif NREL (a) et mécanisme de dégradation (b) [287].

Nous avons enregistré les spectres UV-visible de la couche active à côté de la cathode pour les dispositifs T100 et T10. La Figure V 55 montre que l'irradiation a provoqué une perte d'environ 50% de l'absorbance, ainsi que la perte de la structuration de la couche active : ce résultat n'est pas étonnant car ce dispositif n'est pas encapsulé et que nous

analysons la couche active entre les cathodes (pas d'effet barrière de la cathode). Notons que la Figure V 55 montre une bonne reproductibilité des analyses effectuées à différents endroits de la couche active.

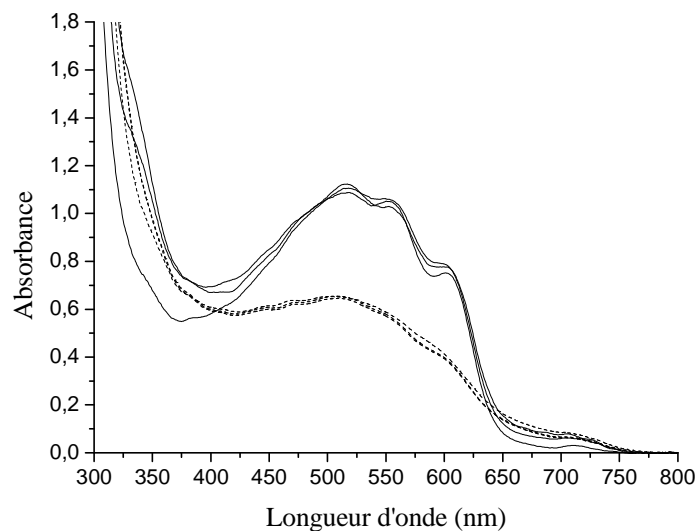


Figure V 55. Spectres UV-visible du dispositif NREL à T100 (trait plein) et T10 (pointillé) illuminé en mode « Full Sun ».

La photo-oxydation de la couche active a été confirmée par des analyses par microfluorescence. On peut voir sur la Figure V 56 que l'émission de fluorescence est nulle dans le T10. La fluorescence serait donc piégée par les produits d'oxydation du P3HT (cf chapitre 3).

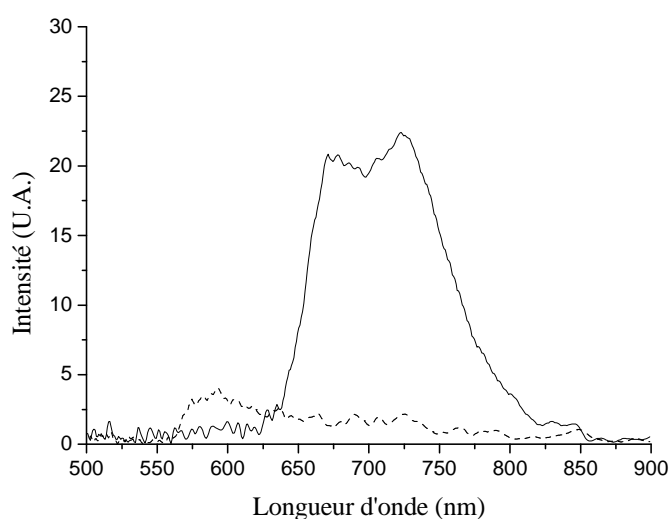


Figure V 56. Spectres d'émission de fluorescence du dispositif NREL à T100 (trait plein) et T10 (pointillé).

En conclusion, l'étude du dispositif **NREL** confirme la nécessité d'encapsuler les cellules par des couches barrière à l'eau et à l'oxygène pour garantir une durée de vie importante du dispositif en condition d'utilisation.

3.2.3 Le dispositif IAPP

Le dispositif **IAPP** est le seul dispositif de structure normale à base de petite molécule. Il a été montré que le dispositif IAPP est stable s'il est encapsulé.

Par contre, sans encapsulation, le dispositif IAPP est instable comme les autres dispositifs. Le mécanisme de dégradation du dispositif IAPP est l'oxydation de la couche d'aluminium par l'introduction d'eau et d'oxygène au niveau des bords de la cellule et/ou de micro-trous (Figure V 57). Des mesures par IPCE ont aussi suggéré la photodégradation de la cage C₆₀ [295].

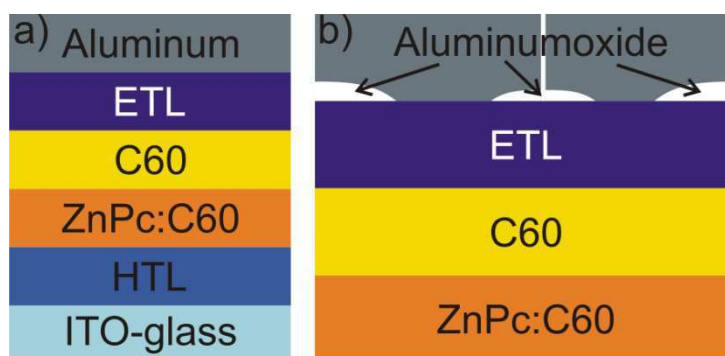


Figure V 57. Structure du dispositif IAPP (a) et mécanisme de dégradation (b) [287].

Nous avons enregistré les spectres UV-visible du T100 et du T50. La Figure V 58 montre que le ZnPc est totalement dégradé quand le dispositif a perdu 50 % de ses performances. Ce résultat est pour le moins surprenant car les phtalocyanines sont connues pour leur stabilité même à l'air ambiant [316].

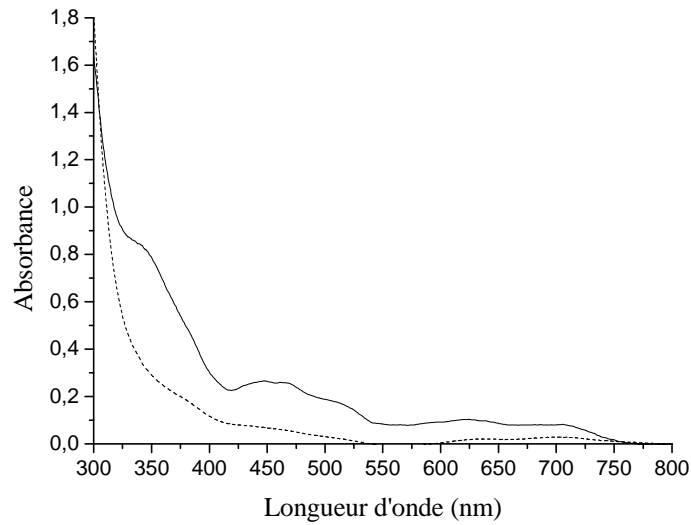


Figure V 58. Spectres UV-visible de la couche active du dispositif IAPP avant irradiation (trait plein) et après avoir perdu 50 % de ses performances initiales (pointillé).

Une rugosité très faible a été observée en AFM (RMS=1,5) pour le dispositif IAPP par rapport aux dispositifs à base de P3HT dont la rugosité optimale est d'environ 9 nm [98]. La comparaison entre le dispositif T100 et le T50 par images AFM en amplitude montre une modification de la couche active puisque nous n'observons plus la structure organisée (sous forme de « carrelage ») caractéristique d'un dépôt de ZnPc/C₆₀ sur l'image du dispositif T50. Ce changement de phase suggère une dégradation de la couche active à T50 (Figure V 59) ce qui confirme les résultats observés par ailleurs.

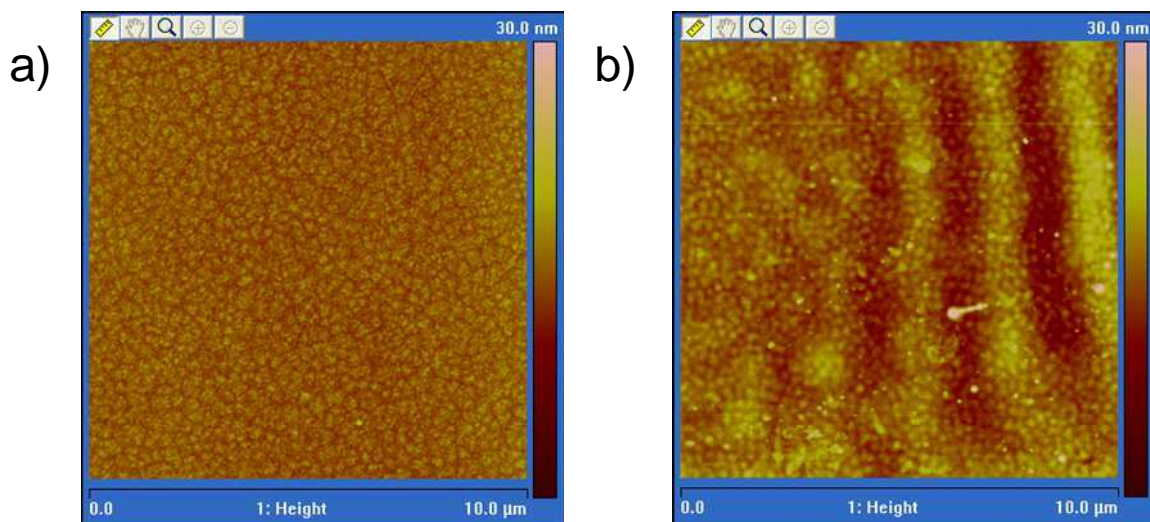


Figure V 59. Images AFM en amplitude des dispositifs IAPP à T100 (a) et à T50 (b) après une illumination en mode « Full Sun ».

En conclusion, alors que les analyses non destructives ont suggéré que le dispositif **IAPP** perd ses performances du fait de l'oxydation de l'électrode en aluminium, nous n'avons pas été en mesure de confirmer ce résultat au moment de l'étude de la couche active par AFM. Par contre, aussi bien par microscopie AFM et par spectroscopie UV-visible, nous avons observé une dégradation de la morphologie de la couche active et son oxydation. On est en droit de supposer que ces évolutions vont largement participer à la perte des performances du dispositif. La modification de la morphologie de la couche active que nous avons observée est en accord avec les résultats obtenus sur les spectres IPCE [295]. En effet, il a été mis en évidence une réduction du pic à 450 nm qui est attribué à un effet photo-induit sur le C₆₀ qui est dégradé (oxydé). Néanmoins, il a été suggéré que ces changements sur les spectres IPCE n'affecteraient pas fondamentalement les performances du dispositif qui sont inchangées jusqu'à 1700 heures de vieillissement.

L'analyse du vieillissement du dispositif **IAPP** confirme une fois de plus la nécessité d'encapsuler les cellules.

3.2.4 Les dispositifs RISO

Les dispositifs **RISO P** et **S** sont des dispositifs de structure inverse encapsulés dans du PET, dont les propriétés barrière à la diffusion d'eau et d'oxygène ne sont cependant pas optimales. L'évolution des performances des deux dispositifs met en jeu deux étapes : perte rapide et importante dans un premier temps, puis un plateau. Dans la deuxième phase, la vitesse de dégradation du dispositif **RISO S**, à base de copolymère de P3HT, est plus lente que celle du dispositif **RISO P** à base de P3HT pur.

Les analyses non destructives ont suggéré que le vieillissement des deux dispositifs met en jeu une oxydation de l'interface Argent/PEDOT-PSS et un réarrangement morphologique du P3HT/PC₆₀BM (Figure V 60). La dégradation du P3HT dans les deux dispositifs a été confirmée par analyse par IPCE. Cependant, la perte rapide des propriétés photovoltaïques serait essentiellement due à la dégradation des électrodes et non à la dégradation de la couche active.

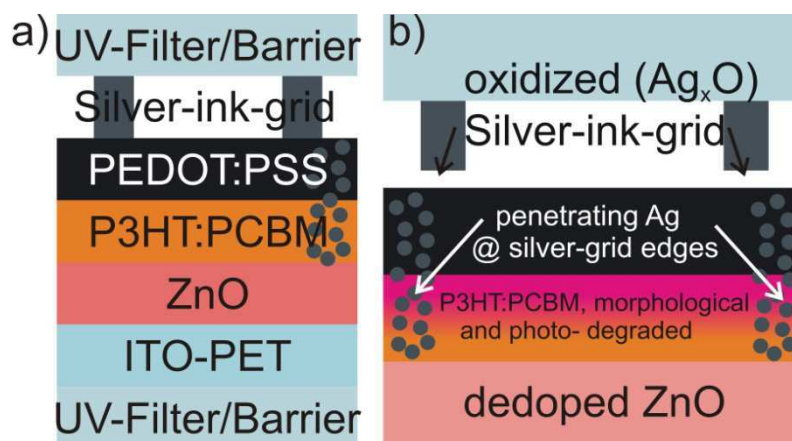


Figure V 60. Structure du dispositif RISO P (a) et mécanisme de dégradation proposé (b) [287].

Nous avons analysé la couche active dans les dispositifs au cours du vieillissement après avoir arraché la couche encapsulante, l'électrode d'argent et le PEDOT-PSS. Les spectres reportés sur la Figure V 61 montrent une diminution continue de l'absorbance au cours du temps. On peut voir également sur la Figure V 61 que les mesures sont reproductibles (trois zones différentes ciblées pour chaque dispositif).

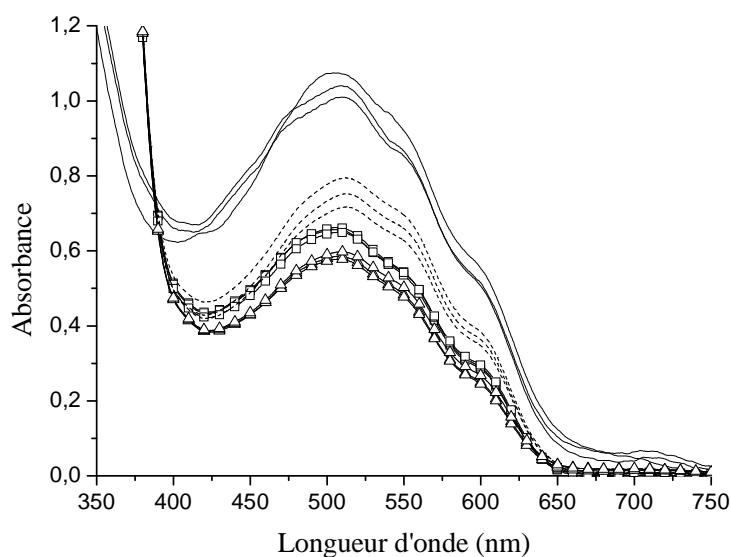


Figure V 61. Spectres UV-visible des dispositifs RISO P à T100 (trait plein), T80 (pointillé), T50 (-□-) et T10 (-Δ-).

Nous confirmons donc que le vieillissement de la couche active intervient sous irradiation : il a d'ailleurs été suggéré par des mesures d'IPCE que la couche encapsulante à base de PET n'était pas suffisante pour préserver l'intégrité des dispositifs, et c'est la raison pour laquelle les dispositifs sont considérés comme étant semi-encapsulés. La perte d'absorbance importante de la couche active est donc une conséquence de la diffusion de l'oxygène qui va accroître la vitesse de dégradation du P3HT.

L'étude du dispositif T10 par microscopie AFM montre le même type de morphologie que le dispositif T100 : des cristallites de PC₆₀BM dispersés dans une phase homogène (Figure V 62). La valeur de la rugosité ne montre pas d'évolution significative. Par conséquent, aucune modification particulière de la couche active n'est mise en évidence. L'analyse AFM dans le cas des dispositifs **RISO** n'est pas une technique adéquate pour suivre l'évolution de la morphologie de la couche active, et ce du fait de l'hétérogénéité de surface qui ne permet pas d'être sûre de la reproductibilité de la mesure d'une image à l'autre.

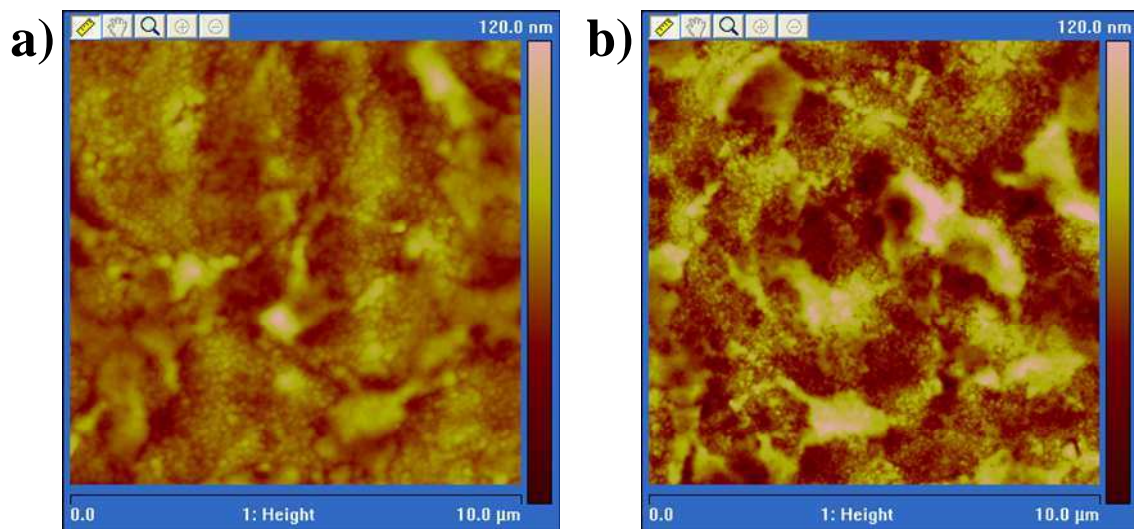


Figure V 62. Images AFM en amplitude du dispositif RISO P à T100 (a) et à T10 (b)

Pour conclure, il n'a pas pu être possible de mettre en évidence clairement une modification de la morphologie de la couche active, ni la présence de trace d'argent au niveau de la couche active. Cependant le résultat important que nous avons mis en évidence est la perte continue de l'absorbance dans le temps confirmant une dégradation de la couche active du fait de la diffusion d'oxygène, dégradation qui serait à l'origine des pertes de performances. On peut donc conclure qu'un simple film barrière alimentaire de type PET,

certes peu onéreux, n'est pas du tout adapté pour garantir des durées de vie importantes pour des cellules photovoltaïques organiques.

3.2.5 Le dispositif ISE

Dans le cas du dispositif **ISE**, une diminution de 65 % des performances initiales est observée après 50 heures d'exposition en mode « Full Sun » ; la perte des performances est ensuite beaucoup plus lente. La dégradation sur les 500 premières heures d'irradiation est attribuée à une diminution combinée du J_{CC} et du FF.

Le dispositif ISE étant encapsulé ; il n'intervient donc pas *a priori* de dégradation chimique due à l'eau ou à l'oxygène atmosphérique. Deux voies de dégradation possibles ont été proposées pour le dispositif **ISE** [287] :

- l'oxydation de la couche d'aluminium (Cr/Al/Cr) par la diffusion d'eau provenant de la couche de PEDOT-PSS (Figure V 63 b). Par rapport à d'autres cellules, un des grands avantages du dispositif ISE est que l'oxydation de l'électrode d'aluminium est retardée par la formation d'une fine couche protectrice de chrome au niveau de l'interface entre la couche active et la couche d'aluminium ce qui explique que la vitesse de dégradation est considérablement ralentie, et que donc la durée de vie est augmentée.
- Dans ce dispositif, la lumière UV-visible traverse d'abord la couche de PEDOT-PSS avant d'atteindre la couche active. La photodégradation de la couche de PEDOT-PSS intervient lors de l'irradiation ce qui entraîne une diminution de la conductivité, une plus grande résistance série et donc une moins bonne extraction des trous à l'anode (Figure V 63 c).

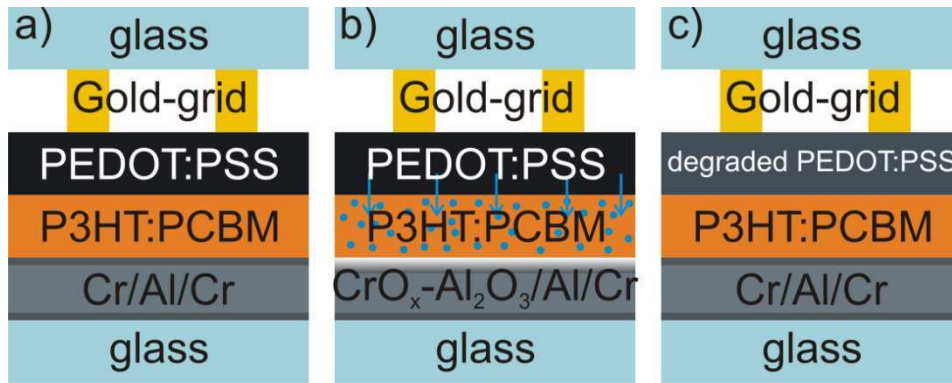


Figure V 63. Structure du dispositif ISE (a) et mécanismes de dégradation envisagés (b,c) [287].

Les analyses IPCE qui ont été faites ont confirmé que la perte des performances du dispositif est amorcée par la dégradation des électrodes [295].

Pour ce dispositif inverse, les analyses de la couche active que nous avons effectuées ont été faites dans les deux zones décrites précédemment (paragraphe 2.3. et Figure V 48). Du fait de la présence de l'électrode arrière opaque Cr/Al/Cr, l'analyse par spectroscopie UV-visible du dispositif ISE a été faite uniquement dans la zone 1 : avant vieillissement (T100), à 80% et 50% des performances initiales (respectivement T80 et T50). Les spectres obtenus sont reportés sur la Figure V 64 (a).

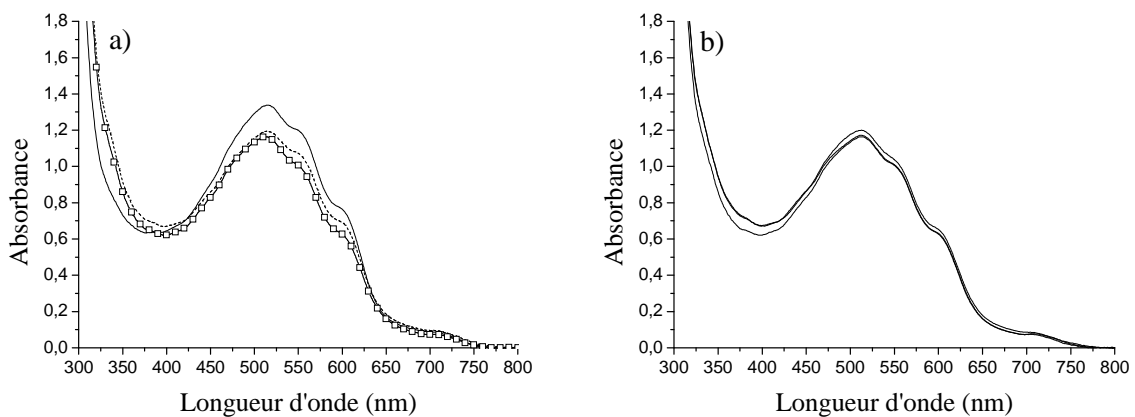


Figure V 64. (a) Spectres UV-visible du dispositif ISE dans la zone 1 à T100 (trait plein), T80 (pointillé) et T50 (-□-) sous illumination en mode « Full Sun ». (b) Spectres UV-visible du dispositif ISE à T50 après illumination en mode « Full Sun » réalisés à trois endroits différents de l'échantillon.

Une perte de 12 % de l'absorbance est observée entre T100 et T80. Par contre, la différence d'absorbance entre T80 et T50 n'est pas significative. La reproductibilité de la mesure a été vérifiée sur T80 et T50. A ce titre, la Figure V 64 (b) montre la reproductibilité des mesures pour T50, analyses effectuées à trois endroits différents du dispositif.

La conclusion importante déduite de ces résultats est que la dégradation de la couche active intervient dans la première période de perte rapide des performances alors que cette perte n'a été attribuée qu'à une dégradation des électrodes [287].

La couche active du dispositif ISE dans la zone 1 a été analysée par microfluorescence. Les spectres d'émission de fluorescence reportés sur la Figure V 65 montrent que l'intensité de fluorescence du P3HT est plus importante à T50 qu'à T100. Ceci pourrait être révélateur d'une augmentation de la séparation de phase entre le P3HT et le PC₆₀BM.

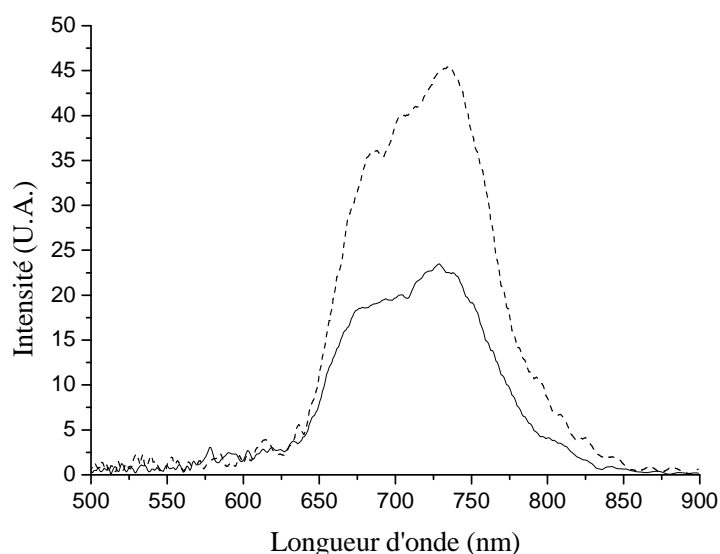


Figure V 65. Spectres d'émission de fluorescence des dispositifs ISE à T100 (trait plein) et à T50 (pointillé) après illumination en mode « Full Sun ».

Pour confirmer une modification de la morphologie de la couche active, nous avons effectué des analyses par microscopie AFM. Pour rappel, la rugosité de ce dispositif est intimement liée à la présence de nodules sur la couche inférieure, ce qui pourrait expliquer que la valeur mesurée du RMS est la même à T100 et à T50. Les images AFM en amplitude

comme en phase du dispositif **ISE** à T100 et T50 effectuées au niveau de la zone 2 sont reportées sur la Figure V 66.

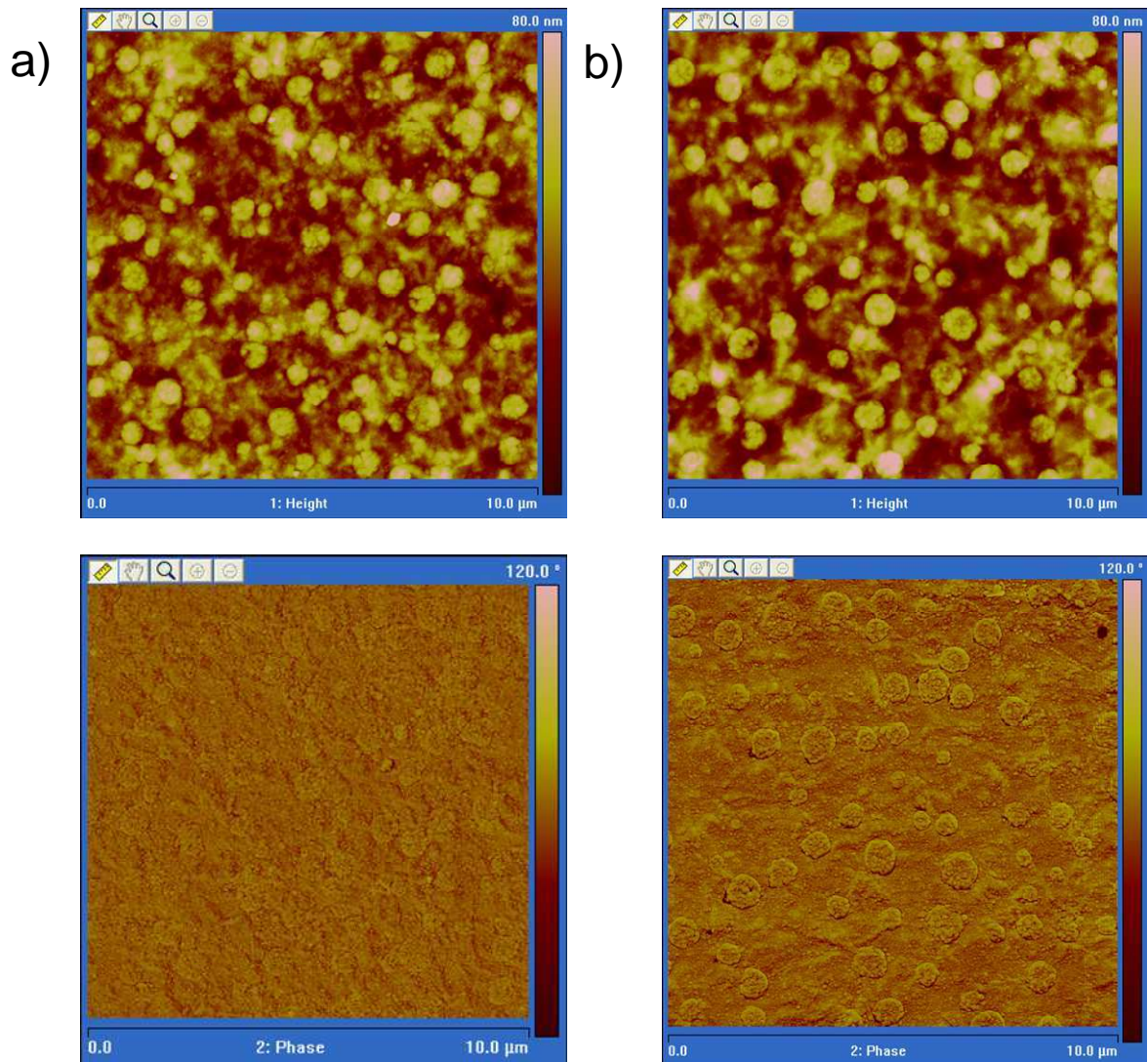


Figure V 66. Images AFM des dispositifs ISE à T100 (a) et à T50 (b) en amplitude (en haut) et en phase (en bas).

Nous observons, sur les images en phase, que les nodules sont mieux définis après irradiation. Ce résultat pourrait suggérer une modification au niveau de l'épaisseur de la couche active, comme observé par microfluorescence. Cette modification entraînerait comme nous l'avons précédemment expliqué à l'aide de la Figure V 44, une augmentation de contraste en image de phase (on distingue de plus en plus l'existence de nodule sous-jacent) mais par contre une faible variation en terme de hauteur global sur l'image en topographie se traduisant par une faible variation de la rugosité.

En conclusion, le dispositif ISE se dégrade progressivement et lentement. Cette dégradation a été attribuée à une oxydation de la couche d'aluminium par l'eau présente dans la couche de PEDOT-PSS et/ou par la photodégradation de la couche de PEDOT-PSS. Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'une modification de la morphologie de la couche active et notamment une séparation de phase entre le P3HT et le PC₆₀BM est également à l'origine de la dégradation de la couche active et donc du dispositif.

3.2.6 Le dispositif HOLST

Le dispositif HOLST, qui est un dispositif d'architecture standard et qui est encapsulé, est cependant particulièrement instable : on n'observe pas de plateau après la première période de perte rapide des performances.

Il a été proposé qu'un seul mécanisme de dégradation interviendrait, qui serait une instabilité thermique à 85 °C. Cette instabilité thermique a été attribuée à un relargage de l'eau de la couche PEDOT-PSS qui va entraîner l'oxydation des électrodes d'argent et d'aluminium. A la dernière étape du vieillissement (T_{final}), l'électrode d'aluminium est totalement recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium et le dispositif ne peut alors plus fonctionner (Figure V 67).

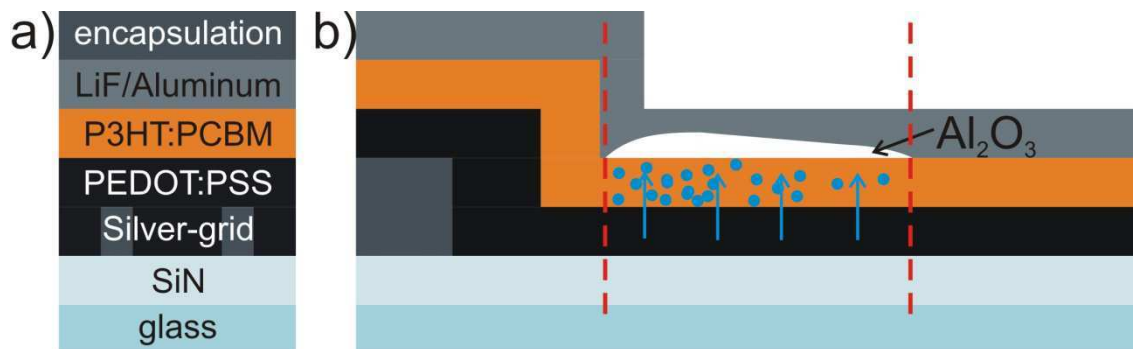


Figure V 67. Structure du dispositif HOLST (a) et mécanisme de dégradation envisagé (b) [287].

Après avoir éliminé l'encapsulation et la couche de LiF/Al, nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible de la couche active des dispositifs au cours du vieillissement. Les spectres reportés sur la Figure V 68 (a) montrent qu'il n'y a aucune

évolution significative entre le T100, le T50 et le T10 tant d'un point de vue absorbance que d'allure du spectre.

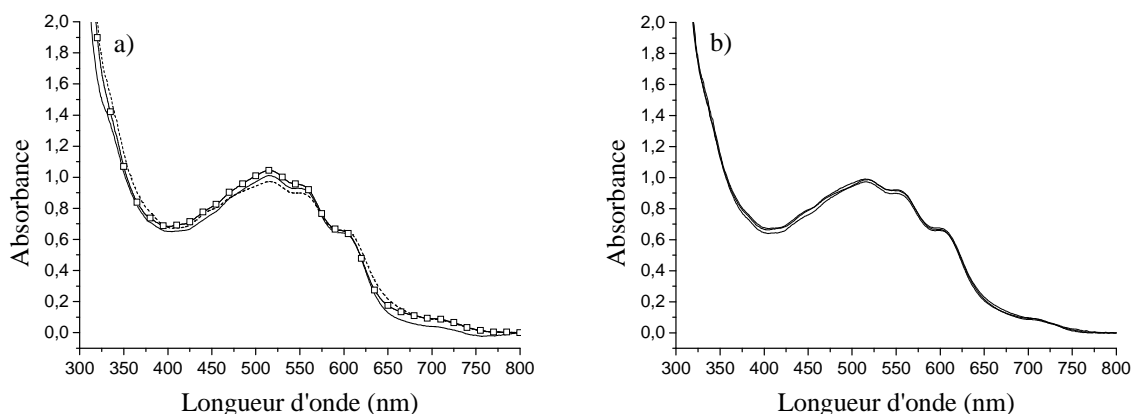


Figure V 68. (a) Spectres UV-visible du dispositif HOLST à T100 (trait plein), T50 (pointillé) et T10 (-□-) illuminé en mode « Full Sun ». (b) Spectres UV-visible du dispositif HOLST à T50 sous illumination en mode « Full Sun » à trois endroits différents de l'échantillon.

Nous avons confirmé que les mesures effectuées sont très reproductibles en enregistrant des spectres dans trois zones différentes de l'échantillon comme reporté sur la Figure V 68 (b) pour le T50.

Nous avons ensuite fait des analyses par microfluorescence de la couche active sous la cathode et à côté de la cathode. On peut dans un premier temps sur la Figure V 69 voir qu'il n'y a pas de différences significatives entre ces deux zones. Le résultat le plus intéressant est l'augmentation de la fluorescence entre le T100 et le T50, ce qui suggère une modification de la morphologie de la couche active avec séparation de phase entre le P3HT et le PC₆₀BM.

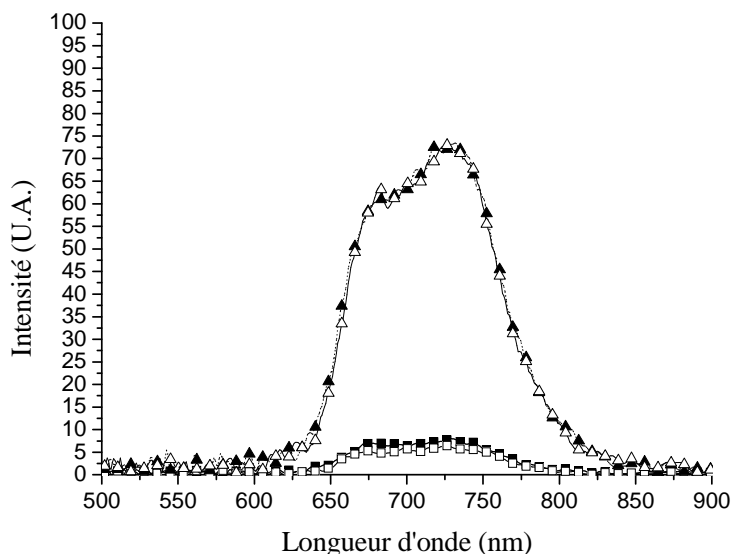


Figure V 69. Spectres d'émission de fluorescence du dispositif HOLST à T100 (-□-) et à T50 (-△-) après illumination en mode « Full Sun » à coté de la cathode (caractère plein) et sous la cathode (caractère vide).

L'étude par AFM des dispositifs HOLST à T100, T80 et T50 nous permet de faire une étude plus approfondie de l'évolution de la morphologie de la couche active. Le Tableau V 8 montre que la rugosité augmente significativement au cours de l'irradiation.

	T100	T80	T50
RMS	8	16	20

Tableau V 8. Valeur moyenne de la rugosité de surface des dispositifs HOLST à T100, T80 et T50.

Les images AFM en amplitude confirment l'augmentation de la rugosité au cours de l'irradiation et les images en phase montrent une évolution significative de la phase (Figure V 70). La phase évolue largement entre T100 et T50. A T100, et nous observons une structure fine classique d'un réseau interpénétré P3HT/PC₆₀BM. A T80, cette structure devient plus hétérogène avec l'apparition de lamelles confirmant l'augmentation de la nanocristallisation du P3HT et la diffusion du PC₆₀BM en dehors du réseau comme cela a été observé par Turkovic et al. au cours d'un recuit forcé [317]. Puis à T50, la structure redevient fine et nous

notons l'apparition de « vagues » sur l'image en phase. Ces « vagues » sont dues à un problème au niveau de boucle de rétrocontrôle entre le piézoélectrique et la pointe de l'AFM. En effet, si l'échantillon analysé est très mince, un mauvais contact entre la pointe et l'échantillon peut avoir lieu qui se traduit par une ondulation du signal.

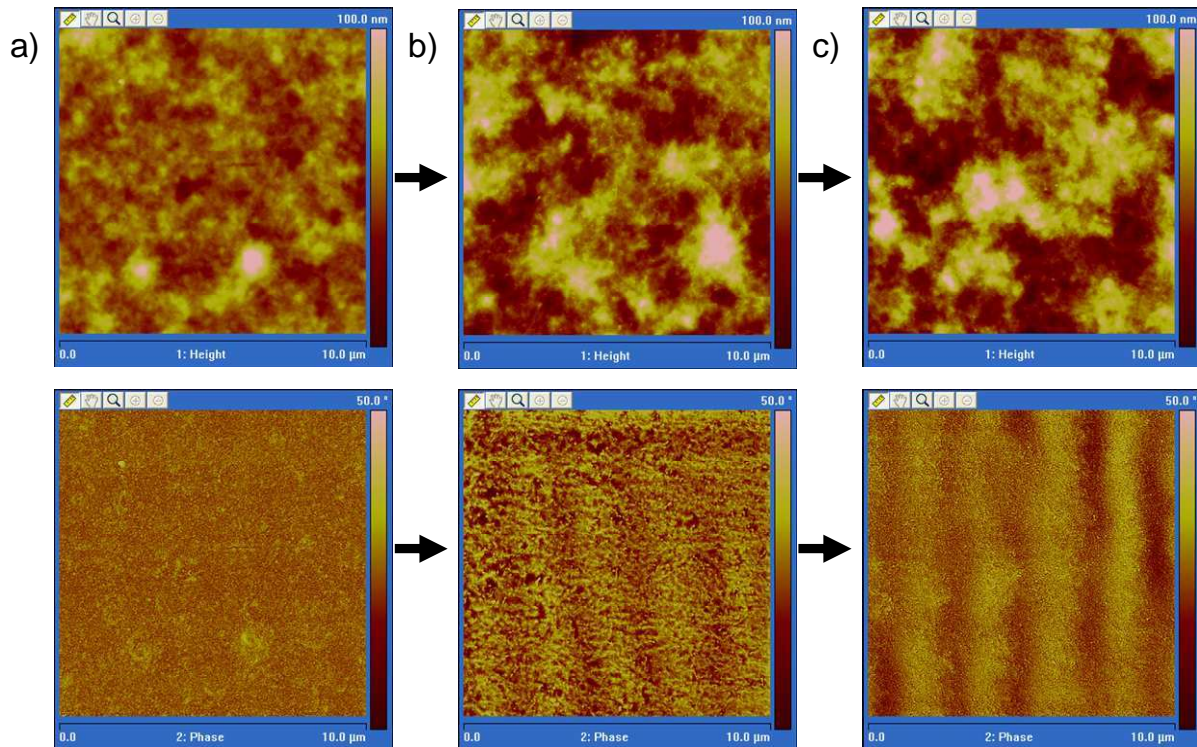


Figure V 70. Images AFM en amplitude (en haut) et en phase (en bas) des dispositifs HOLST à T100 (a), T80 (b) et T50 (c).

Toutefois, les résultats en phase indiquent l'augmentation de la nanocristallisation du P3HT et, en parallèle, le résultat en topographie montre la diffusion du PC₆₀BM en dehors du mélange interpénétré [97, 318], confirmant ainsi les résultats obtenus par microfluorescence. Ce dispositif subit une large modification de la couche active, une dégradation de la couche active et une séparation de phase entre les composants, ce qui coïncide avec la totale perte des performances du dispositif après seulement 200 heures de vieillissement. Comme pour les autres dispositifs, nous ne détectons pas la trace de la formation d'oxyde d'aluminium sur les images AFM. Pourtant, dans le cas de ce dispositif, la dégradation proposée s'effectue au niveau de l'interface entre la couche active et la couche d'aluminium puisqu'il n'y a pas de couche transporteuse d'électron.

Pour conclure, les résultats que nous avons obtenus montrent, qu'outre l'oxydation de la couche d'aluminium qui empêche l'extraction du courant, la morphologie de la couche active est thermodynamiquement instable et participe donc à la diminution des performances du dispositif. Ce résultat est en accord avec la diminution observée au cours du temps du pic entre 500 et 600 nm sur le spectre IPCE caractéristique d'une dégradation du polymère [295].

3.3 Bilan comparatif de tous les dispositifs et conclusion

Lors de cette étude, sept dispositifs différents ont été étudiés et comparés. Pour tous ces dispositifs, une perte des performances est observée et le but était d'interpréter les causes de cette perte de performances. Grâce à des techniques non destructives propres à leurs laboratoires, d'autres membres du groupe ISOS ont pu mettre en évidence les mécanismes de dégradation au sein des dispositifs à l'origine des pertes de performances. Leur travail a montré que, pour comprendre les mécanismes de dégradation, l'application et la mise en commun d'un large panel de techniques analytiques est indispensable. C'est pourquoi l'étude d'une large gamme de cellules photovoltaïques réalisées par différents laboratoires et se différenciant par de nombreux aspects constitue une base fondamentale pour améliorer les connaissances sur les voies dominantes de dégradation qui peuvent intervenir. Les principaux mécanismes de dégradation observés dans cet étude sont l'oxydation des espèces métalliques (Al, Ag), des migrations d'espèces métalliques (Ag) à travers les différentes couches des dispositifs, la diffusion d'eau et d'oxygène par le bord des cellules et/ou par des micro-trous quand le système n'est pas encapsulé, la diffusion d'eau par la couche de PEDOT-PSS ou sa photodégradation [287].

En parallèle de ces travaux, notre objectif était d'étudier la dégradation de la couche active et ainsi de pouvoir confirmer ou compléter les mécanismes de dégradation proposés à l'issue des analyses non destructives ; nous voulions aussi démontrer que l'AFM est un outil pertinent pour analyser la couche active des dispositifs. Ainsi, avant vieillissement, nous avons montré que chaque dispositif n'est pas identique, non seulement en terme d'architecture, mais également en terme de morphologie de la couche active et de rugosité de surface. Par exemple, tous les dispositifs à base de polymère ont une rugosité de surface semblable excepté le dispositif **IMEC** qui est beaucoup plus rugueux que les autres dispositifs (phénomène qui s'amplifie au cours du vieillissement), mais sans modification de la phase en

AFM. Ce résultat nous a donc permis de confirmer l'hypothèse que la dégradation n'est pas due à une modification de la morphologie de la couche active. Les dispositifs **IAPP** et **HOLST** sont les seuls pour lesquels nous avons pu clairement, par microscopie AFM, mettre en évidence une modification de phase et donc une modification de la morphologie de la couche active qui ne pouvait pas être détectées jusqu'ici avec les techniques d'analyse utilisées. Pour les dispositifs **RISO**, et notamment pour le dispositif **RISO P**, et pour le dispositif **ISE** pour lesquels une modification de la morphologie de la couche active était envisagée sur la base des analyses UV-visible et par micro-fluorescence, cette modification n'a pu être mise en évidence clairement par microscopie AFM du fait d'une trop grande inhomogénéité de l'échantillon pour les dispositifs **RISO** et la présence d'une couche inférieure empêchant l'analyse pour le dispositif **ISE**. Toutefois, une perte significative de l'absorbance UV-visible au cours du temps pour le dispositif **RISO P** et une augmentation significative de l'émission de fluorescence pour le dispositif **ISE** ont permis de mettre en évidence une désorganisation de la couche active.

CONCLUSION

Sur la base de l'analyse des cellules réalisées par l'XLIM et celles étudiées dans le cadre de la collaboration ISOS, nous avons montré l'importance d'étudier la couche active au sein de la cellule pour prendre en compte l'impact de l'évaporation de la cathode puis du recuit après évaporation.

Deuxièmement, nous avons montré, pour identifier les mécanismes de dégradation des cellules, qu'il est nécessaire de considérer aussi bien la dégradation de la couche active en elle-même (vieillissement des matériaux, évolution de la morphologie) que la dégradation des autres couches et des nombreuses interfaces présentes dans le système qui peuvent, à leur tour, provoquer une modification de la morphologie de la couche active.

Troisièmement, pour identifier les mécanismes de vieillissement des cellules photovoltaïques organiques, l'autopsie d'un dispositif pour analyser spécifiquement la couche active, certes très délicate, s'avère cependant indispensable en complément des analyses non-destructives puisque nous avons identifié des évolutions qui n'avaient pas été révélées par ces dernières.

Quatrièmement, l'analyse AFM, que nous avons appliqué pour la première fois au LPMM à l'étude du vieillissement de la couche active de cellules photovoltaïques organiques, s'est montrée riche en enseignement, en complément des analyses par spectroscopie UV-visible et micro-fluorescence. Dans le cadre de la collaboration ISOS, les études à l'aide d'autres techniques d'analyse destructives actuellement en cours permettront de compléter le tableau général de vieillissement des cellules photovoltaïques organiques.

Enfin, ce travail a permis de confirmer que la morphologie du mélange P3HT/PC₆₀BM est instable à long terme, que l'évolution de la surface de la couche active est un point critique pour les performances du dispositif, et que le caractère hygroscopique du PEDOT-PSS combiné à son instabilité photochimique sont néfastes. Nous avons montré que cette couche pouvait être très avantageusement être remplacée par une couche de MoO₃. Il apparaît aussi clairement que sans encapsulation ultra-barrière à l'eau et à l'oxygène, la durée de vie des cellules est très limitée.

Conclusion générale et
Perspectives

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de l'ANR VISTASOLOR dont l'objectif premier était : Stratégie Pour Améliorer La Stabilité Des Cellules Photovoltaïques Organiques Incluses Dans Du Double Vitrage. Les trois partenaires universitaires sont l'XLIM de Limoges, l'IMN de Nantes, le LPMM de Clermont-Ferrand, le partenaire industriel étant CERADROP de Limoges. Nous avons essentiellement travaillé en collaboration avec l'XLIM qui a réalisé des cellules solaires et mesuré leurs propriétés photovoltaïques.

Optimisation des performances et augmentation de la durée de vie sont des facteurs clés qui vont permettre à l'organique de devenir compétitif sur le marché du photovoltaïque. A ce titre, les cellules organiques à base de P3HT/PC₆₀BM sont parmi celles qui ont focalisé ces dernières années le plus d'attention tant au niveau recherche que développement. Plusieurs études récentes ont permis de mettre en évidence que les processus photovoltaïques dépendent des paramètres structuraux du P3HT. En effet la régiorégularité, le poids moléculaire, l'indice de dispersité du P3HT, les défauts ou impuretés, ont une influence sur la morphologie de la couche active, morphologie qui conditionne les performances du dispositif [17, 18]. L'optimisation de la couche active, à savoir traitement thermique, ratio P3HT/PC₆₀BM, solvant, est donc spécifique d'un P3HT. Pour obtenir les meilleures performances, l'optimisation de la couche active est une étape à la fois longue et fastidieuse mais indispensable. Toute modification structurale du P3HT est susceptible d'avoir des conséquences notables sur la morphologie de la couche active et donc sur le rendement de photoconversion. A ce titre, la question de la reproductibilité du P3HT est donc tout à fait pertinente.

Pour améliorer la durée de vie des cellules, la compréhension de la stabilité photochimique de la couche active est également primordiale. Les polymères sont en effet connus pour se dégrader sous l'impact de la lumière, et il a été effectivement montré que le P3HT est photochimiquement instable, que ce soit sous irradiation à l'air ambiant ou en absence d'oxygène [19, 20]. Au delà des vieillissements qui peuvent être réalisés sur substrat inerte ou dans des cellules incomplètes, étudier la dégradation de la couche active au sein du dispositif soumis au vieillissement est indispensable pour prendre en compte l'influence de la dégradation des autres couches sur celle de la couche active et être en mesure d'explicitier l'évolution des performances de la cellule.

Dans une première partie de l'étude, nous nous sommes procurés différents P3HT commerciaux très régioréguliers (>98%) ou peu régioréguliers (< 95%), dont l'indice de polydispersité, le poids moléculaire et la pureté sont différents, le coût pouvant aller du simple au quintuple. Nous avons dans un premier temps affiné les données imprécises du fournisseur grâce à différentes techniques analytiques : RMN, chromatographie d'exclusion stérique, micro-analyse. Nous avons alors montré que les données fournisseurs ne sont pas suffisamment précises, notamment pour ce qui concerne le poids moléculaire. A titre d'exemple, un P3HT dont le poids moléculaire était affiché entre 25-35000 g mol⁻¹ s'est révélé être polydisperse, avec deux distributions à 106 000 et 36 000 g mol⁻¹.

Dans un deuxième temps, l'attention s'est portée sur l'étude du comportement photochimique des quatre P3HT précédemment caractérisés. Cette étude a permis de révéler plusieurs faits majeurs concernant la dégradation du P3HT sous l'impact de la lumière. Avant l'étude du photovieillissement proprement dite, il a été montré que la régiorégularité et le poids moléculaire ont respectivement un impact sur l'architecture macromoléculaire et la longueur de conjugaison.

Ensuite, le rôle majeur de la régiorégularité sur la vitesse de photodégradation du P3HT a été mis en évidence. La cristallinité et la pureté, paramètres intimement liés à la régiorégularité, ont permis d'expliquer la meilleure stabilité des P3HT les plus régioréguliers. Il a aussi été montré que le photovieillissement oxydatif du P3HT provoque la formation d'espèces capables de désactiver l'état excité en captant un électron, ce qui se traduit par une augmentation du taux de polarons positifs (P3HT^{•+}) et par le piégeage de la fluorescence du P3HT.

L'autre résultat important obtenu au cours de ce travail réside dans les conséquences différentes de l'irradiation avec des photons du domaine UV et du domaine visible, seule l'absorption des premiers étant synonyme de photodégradation du P3HT. Ces résultats sont particulièrement importants pour la préparation, le stockage et la photostabilité des cellules solaires organiques.

Enfin, nous avons complété le mécanisme de photovieillissement du P3HT en caractérisant des produits d'oxydation de bas poids moléculaire qui ne sont pas pris en compte lors de l'analyse du film solide par spectroscopie IR. La migration de ces produits d'oxydation hors du film irradié, notamment des acides carboxyliques issus de l'oxydation du substituant alkyle, dépend de la régiorégularité du P3HT et de son poids moléculaire.

L'attention s'est ensuite portée sur les mélanges P3HT/PC₆₀BM, en combinant des analyses spectroscopiques, de DRX et de RPE, et avec pour objectif de mettre en évidence l'effet de la microstructure du P3HT. Avant toute chose, le point très positif obtenu au cours de cette étude est la bonne reproductibilité des lots de P3HT dans le temps, tant en terme de microstructure, que de performances de cellules réalisées. Ce résultat est particulièrement encourageant pour le développement de la filière photovoltaïque organique.

L'effet de la mise en mélange du P3HT avec le PC₆₀BM avant recuit a tout d'abord été caractérisé. Le simple mélange du P3HT avec le PC₆₀BM entraîne une diminution de la cristallinité du P3HT, et ce quel que soit le P3HT considéré. Pour des mélanges en ratio 1:0,8, le PC₆₀BM désactive efficacement l'état singulet du polymère par un phénomène de transfert électronique. Les analyses RPE *in-situ* ont révélé la formation du radical cation P3HT^{•+} et du radical anion PC₆₀BM^{•-} générés par transfert de charge photo-induit. Ce transfert de charge est plus efficace dans les P3HT peu régioréguliers, et il n'est pas exclu qu'il fasse intervenir les impuretés contenues dans ces matériaux.

Ensuite nous avons tenté de déterminer quel paramètre structural conditionne le protocole de mise en œuvre lors de l'étape du recuit permettant l'optimisation des performances. En terme de morphologie, nous n'avons pas mis en évidence de différence notable entre les deux traitements préconisés par l'XLIM. On est en droit de se poser la question du calibrage des plaques chauffantes dans les deux laboratoires. Quant au transfert de charge, aucune conclusion définitive n'a pu être obtenue, l'appareil de RPE ayant rencontré des problèmes techniques qui n'ont pu être résolus. Ce serait un point à considérer dans un travail ultérieur. Il est aussi important de noter que, dans cette étude, le recuit a été effectué sans la présence de la cathode qui limite la mobilité macromoléculaire par effet de confinement. La différence de performances entre les deux recuits pourrait en effet être attribuée à un effet d'interface couche active/cathode. Sachant qu'une faible modification des interfaces peut avoir des conséquences très importantes sur les propriétés photovoltaïques, il serait intéressant, dans un travail ultérieur, de faire l'autopsie d'un dispositif complet. C'est cette approche que nous avons mise en œuvre dans l'étude suivante.

Dans une dernière partie, nous avons cherché à évaluer l'évolution photochimique de la couche active au sein d'une cellule soumise au vieillissement. L'objectif est de chercher à évaluer dans quelle mesure le vieillissement photochimique de la couche active participe à la perte des performances de la cellule. Faire l'autopsie d'une cellule pour analyser la couche

active a posé un grand nombre de difficultés, mais cette étude s'est révélée non seulement riche en enseignement mais aussi indispensable.

Nous avons dans un premier temps montré, sur des systèmes incomplets, que le PEDOT-PSS peut être très avantageusement remplacé par du MoO₃.

L'étude qui suit a concerné des systèmes complets. Dans le cadre des cellules réalisées par l'XLIM, nous avons montré que si régiorégularité est synonyme de meilleure photostabilité de la couche active, par contre l'utilisation d'un P3HT très régiorégulier favorise une séparation de phase dans la couche active au cours du recuit, avec formation de larges domaines de PC₆₀BM. De plus, la surface de la couche active sous la cathode des dispositifs étudiés était riche en P3HT ce qui est préjudiciable à une bonne extraction des électrons. Enfin, l'irradiation provoque la formation de craquelures à la cathode que nous avons attribuées à une modification de la nanomorphologie de la couche active. Dans un travail ultérieur, il serait intéressant de confirmer les conclusions que nous avons obtenues en utilisant un P3HT moins régiorégulier, d'autant qu'il a été montré que la stabilité de la morphologie sous l'effet de la température est alors meilleure quand la régiorégularité du P3HT est moindre [96, 116].

Parallèlement, nous avons étudié le vieillissement de la couche active de cellules correspondant à l'état de l'art dans le cadre de la collaboration mise en place au cours du congrès « International Summits on Organic photovoltaic Stability » (ISOS). La confrontation des mécanismes suggérés par les analyses non destructives réalisées par d'autres groupes [287] et les résultats que nous avons obtenus par des analyses destructives s'est révélée particulièrement intéressante. L'analyse AFM, que nous avons appliqué pour la première fois au LPMM à l'étude du vieillissement de la couche active de cellules photovoltaïques organiques, s'est montrée riche en enseignement, en complément des analyses par spectroscopie UV-visible et micro-fluorescence. Les conclusions générales obtenues montrent que la morphologie du mélange P3HT/PC₆₀BM est instable à long terme, que l'évolution de la surface de la couche active est un point critique pour les performances du dispositif, et que le caractère hygroscopique du PEDOT-PSS combiné à son instabilité photochimique sont néfastes. Enfin, sans encapsulation ultra-barrière à l'eau et à l'oxygène, la durée de vie des cellules ne peut être que limitée.

Dans le cadre de la collaboration ISOS, les études à l'aide d'autres techniques d'analyse destructives actuellement en cours permettront de compléter le tableau général de vieillissement des cellules photovoltaïques organiques.

Dans le contexte d'amélioration de la durée de vie des dispositifs, de nombreuses études ont suggéré de nouvelles stratégies. Dans le cas des structures classiques, un traitement thermique à température élevée du PEDOT-PSS [226], le remplacement de cette dernière couche par un oxyde métallique comme MoO_3 ou V_2O_5 [207], la diminution de la régiorégularité du P3HT [96, 117], l'ajout d'un compatibilisant [319], ou encore l'utilisation d'un dérivé de fullerène amorphe [320] peuvent s'avérer être de bonnes stratégies d'amélioration. A coté de cela, une avancée importante ces dernières années est la réalisation de cellules d'architecture « inverse », dont un des atouts est de pouvoir utiliser une électrode supérieure à haut travail de sortie (Ag ou Au) qui améliore notablement la stabilité du système [192, 200].

De manière plus générale, même si le système P3HT/ PC_{60}BM demeure le plus étudié à l'heure actuelle, plusieurs stratégies sont à l'étude pour réduire la mobilité au sein de la couche active par l'utilisation d'un polymère conjugué à haute T_g [288], d'un polymère réticulable après dépôt [321, 322] ou bien d'un dérivé de polythiophène non substitué [323]. Mais surtout, de nouveaux polymères permettant d'atteindre de meilleures performances en cellules ont récemment vu le jour [52]. L'une des familles les plus prometteuses est sans doute celle des dérivés du poly(2,7-carbazole), dont l'un des composés, le PCDTBT permet de dépasser les 6% de rendement de photoconversion [56]. Le P3HT commence donc à être supplanté par ces nouveaux polymères « low-band-gap » dans la conception des cellules photovoltaïques organiques.

Références Bibliographiques

- [1] R.W. Bentley, Energy Policy 30/3 (2002) 189.
- [2] R.A. Kerr, Science 318/5854 (2007) 1230.
- [3] W.A. Hermann, Energy 31/12 (2006) 1685.
- [4] Statistical Review of world energy - British Petroleum (Juin 2009).
- [5] J. Kalowekamo, E. Baker, Solar Energy 83/8 (2009) 1224.
- [6] G. Dennler, C.J. Brabec, Organic Photovoltaics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 531.
- [7] J. Schmidtke, Opt. Express 18/S3 (2010) A477.
- [8] C.J. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky, C. Waldauf, MRS Bulletin 30/01 (2005) 50.
- [9] C.J. Brabec, Solar Energy Materials and Solar Cells 83/2-3 (2004) 273.
- [10] F.C. Krebs, Refocus 6/3 (2005) 38.
- [11] M. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C. Brabec, Adv. Mater. 18 (2006) 789.
- [12] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, Applied Physics Letters 88/9 (2006) 093511.
- [13] M. Jorgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, Solar Energy Materials and Solar Cells 92/7 (2008) 686.
- [14] J. Gaume, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, UFR Sciences et Technologies, Clermont-Ferrand (2011).
- [15] S. Chambon, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, UFR de recherche scientifique et technique, Clermont-Ferrand, 2006.
- [16] M. Manceau, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, UFR sciences et technologies, Clermont-Ferrand, 2009.
- [17] R.C. Hiorns, R. de Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme, C. Dagron-Lartigau, Advanced Functional Materials 16/17 (2006) 2263.
- [18] M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, J.-P. Parneix, vol. 57, John Wiley & Sons, Ltd., 2008, p. 764.
- [19] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaître, Polymer Degradation and Stability 94/6 (2009) 898.
- [20] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaitre, Solar Energy Materials and Solar Cells 94/10 (2010) 1572.
- [21] D.M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi, M.T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hosel, H.F. Dam, M. Jorgensen, S.A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Wurfel, R. Andriessen, R. Rosch, H. Hoppe, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G.Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M.V. Madsen, K. Norrman, F.C. Krebs, RSC Advances 2/3 (2012) 882.
- [22] J.C. Hummelen, J. Org. Chem. 60 (1995) 532.
- [23] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, Angewandte Chemie International Edition 42/29 (2003) 3371.
- [24] F. Padinger, R.S. Ritterberger, N.S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 85.
- [25] C. Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C.J. Brabec, Thin Solid Films 451-452/0 (2004) 503.
- [26] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 083506.
- [27] X. Yang, J. Loos, Macromolecules 40/5 (2007) 1353.
- [28] M. Al Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, G. Gobsch, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 201120.
- [29] S.K. Hau, H.-L. Yip, N.S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, A.K.Y. Jen, Applied Physics Letters 92/25 (2008) 253301.

- [30] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, J. Wang, J. Wang, Z. Xu, Y. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95/7 (2011) 1785.
- [31] P. Destruel, I. Seguy, *Techniques de l'ingénieur*, 2004, p. 1.
- [32] A. Pivrikas, N.S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15/8 (2007) 677.
- [33] J.-L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, vol. 36, *Chem. Inform.*, 2005.
- [34] G.P. Smestad, F.C. Krebs, C.M. Lampert, C.G. Granqvist, K.L. Chopra, X. Mathew, H. Takakura, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92/4 (2008) 371.
- [35] P.W.M. Blom, V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, D.E. Markov, *Advanced Materials* 19/12 (2007) 1551.
- [36] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics. Concepts and Realization*, Springer, Berlin, 2003.
- [37] C.J. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov, *Organic Photovoltaics. Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [38] B. Kippelen, J.-L. Bredas, *Energy & Environmental Science* 2/3 (2009) 251.
- [39] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1288.
- [40] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*/16 (1977) 578.
- [41] K.-Y. Jen, R. Oboodi, R.L. Elsenbaumer, *Polymer Materials Science and Engineering* 53 (1985) 79.
- [42] R.D. McCullough, R.D. Lowe, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*/1 (1992) 70.
- [43] T.-A. Chen, R.D. Rieke, *Synthetic Metals* 60/2 (1993) 175.
- [44] R.D. McCullough, *Advanced Materials* 10/2 (1998) 93.
- [45] V. Mihailetschi, K.K. Van Duren, P. Blom, J.C. Hummelen, R. Janssen, J. Kroon, M. Rispens, W. Verhees, M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 699.
- [46] A.M. Ballantyne, L. Chen, J. Dane, T. Hammant, F.M. Braun, M. Heeney, W. Duffy, I. McCulloch, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *Advanced Functional Materials* 18/16 (2008) 2373.
- [47] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* 280/5370 (1998) 1741.
- [48] V. Shrotriya, J. Ouyang, R.J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chemical Physics Letters* 411/1-3 (2005) 138.
- [49] C. Soci, I.W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C.J. Brabec, A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 17/4 (2007) 632.
- [50] S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chemical Reviews* 107/4 (2007) 1324.
- [51] A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1609.
- [52] D. Gendron, M. Leclerc, *Energy & Environmental Science* 4/4 (2011).
- [53] P.-L.T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chemistry of Materials* 23/3 (2011) 456.
- [54] P.-L.T. Boudreault, S. Beaupre, M. Leclerc, *Polymer Chemistry* 1/2 (2010) 127.
- [55] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Advanced Materials* 23/31 (2011) 3597.
- [56] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger, *Nat Photon* 3/5 (2009) 297.
- [57] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258 (1992) 1474.
- [58] T.B. Singh, N. Marjanovic, G.J. Matt, S. Gunes, N.S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwodiauer, S. Bauer, *Organic Electronics* 6/3 (2005) 105.
- [59] V.D. Mihailetschi, J.K.J. Van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 43.
- [60] M.T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Chemical Communications*/17 (2003) 2116.

- [61] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Advanced Materials* 21/13 (2009) 1323.
- [62] P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3885.
- [63] T.-P. Nguyen, C. Renaud, C.-H. Huang, *J. Korean Phys. Soc.* 52/5 (2008) 1550.
- [64] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M. Minse, L. Sanchez, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 374.
- [65] P.A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J.Y. Mayorova, A.E. Goryachev, A.S. Peregudov, R.N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N.S. Sariciftci, V.F. Razumov, *Advanced Functional Materials* 19/5 (2009) 779.
- [66] M. Lenes, G.-J.A.H. Wetzelaer, F.B. Kooistra, S.C. Veenstra, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, *Advanced Materials* 20/11 (2008) 2116.
- [67] F.B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L.M. Popescu, W.J.H. Verhees, J.M. Kroon, J.C. Hummelen, *Organic Letters* 9/4 (2007) 551.
- [68] R.B. Ross, C.M. Cardona, D.M. Guldi, S.G. Sankaranarayanan, M.O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G.C. Bazan, E. Van Keuren, B.C. Holloway, M. Drees, *Nat Mater* 8/3 (2009) 208.
- [69] J.M. Frost, M.A. Faist, J. Nelson, *Advanced Materials* 22/43 (2010) 4881.
- [70] K.-H. Ong, S.-L. Lim, H.-S. Tan, H.-K. Wong, J. Li, Z. Ma, L.C.H. Moh, S.-H. Lim, J.C. de Mello, Z.-K. Chen, *Advanced Materials* 23/11 (2011) 1409.
- [71] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R.I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, G. Li, *Journal of the American Chemical Society* 131/43 (2009) 15586.
- [72] L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nat Photon advance online publication* (2012).
- [73] C. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 51/12 (1987) 913.
- [74] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789.
- [75] J.E. Slota, X. He, W.T.S. Huck, *Nano Today* 5/3 (2010) 231.
- [76] K.H. Lee, P.E. Schwenn, A.R.G. Smith, H. Cavaye, P.E. Shaw, M. James, K.B. Krueger, I.R. Gentle, P. Meredith, P.L. Burn, *Advanced Materials* 23/6 (2011) 766.
- [77] C. Winder, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1077.
- [78] G. Yu, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 78 (1998) 4510.
- [79] J.J.M. Halls, *Nature* 376 (1995) 498.
- [80] S. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 841.
- [81] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R.H. Friend, J.D. MacKenzie, *Science* 293/5532 (2001) 1119.
- [82] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen, *Nano Letters* 5/4 (2005) 579.
- [83] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgh, A. Hinsch, D. Meissner, N.S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 1005.
- [84] J. Van Duren, X. Yang, J. Loos, C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.B. Sievel, J.C. Hummelen, R.A. Janssen, *J. Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 425.
- [85] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 15/10 (2005) 1617.
- [86] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans, J. Manca, *The European Physical Journal - Applied Physics* 37/03 (2007) 287.
- [87] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Angewandte Chemie International Edition* 47/1 (2008) 58.
- [88] C. Müller, T.A.M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J.M. Frost, D.D.C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, J. Nelson, *Advanced Materials* 20/18 (2008) 3510.
- [89] R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C.D. Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, B. Ratier, *Nanotechnology* 21/3 (2010) 035201.

- [90] D. Chirvase, J. Parisi, J.C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology* 15 (2004) 1317.
- [91] A. Swinnen, I. Haeldermans, M. vande Ven, J. D'Haen, G. Vanhoyland, S. Aresu, M. D'Olieslaeger, J. Manca, *Advanced Functional Materials* 16/6 (2006) 760.
- [92] A. Swinnen, I. Haeldermans, P. Vanlaeke, J. D'Haen, J. Poortmans, M. D'Olieslaeger, J.V. Manca, *The European Physical Journal Applied Physics* 36/3 (2006) 251.
- [93] F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93/4 (2009) 394.
- [94] J. Jo, S.-S. Kim, S.-I. Na, B.-K. Yu, D.-Y. Kim, *Advanced Functional Materials* 19/6 (2009) 866.
- [95] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J.r. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Macromolecules* 39/6 (2006) 2162.
- [96] C.H. Woo, B.C. Thompson, B.J. Kim, M.F. Toney, J.M.J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* 130/48 (2008) 16324.
- [97] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *Journal of Materials Chemistry* 16/1 (2006) 45.
- [98] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat Mater* 4/11 (2005) 864.
- [99] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang, *Applied Physics Letters* 90/4 (2007) 043504.
- [100] V.D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L.M. Popescu, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, L.J.A. Koster, *Applied Physics Letters* 89/1 (2006) 012107.
- [101] T.J. Savenije, J.E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1260.
- [102] N. Camaioni, G. Ridolfi, G.M. Casalbore, G. Possamai, M. Maggini, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1735.
- [103] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, *Journal of Applied Physics* 98/4 (2005) 043704.
- [104] D.E. Motaung, G.F. Malgas, C.J. Arendse, T. Malwela, *Materials Chemistry and Physics* 124/1 (2010) 208.
- [105] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chemistry of Materials* 16/23 (2004) 4533.
- [106] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A.D. Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397/6715 (1999) 121.
- [107] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angewandte Chemie International Edition* 37/4 (1998) 402.
- [108] T.D. Nielsen, C. Cruickshank, S.r. Foged, J. Thorsen, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94/10 (2010) 1553.
- [109] J. Rostalski, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 87.
- [110] W. Luzny, A. Pron, *Synthetic Metals* 84/1-3 (1997) 573.
- [111] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat Mater* 5/3 (2006) 197.
- [112] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, N.M. Nielsen, K. Bechgerard, B.M.W. Langeveld, A.J.H. Spiening, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. De Leeuw, *Nature* 401 (1999) 685.
- [113] P.J. Brown, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 064203.
- [114] R. Osterbacka, C.P. An, X.M. Jiang, Z.V. Vardeny, *Science* 287 (2000) 839.
- [115] R. Mauer, M. Kastler, F. Laquai, *Advanced Functional Materials* 20/13 (2010) 2085.
- [116] S. Ebadian, B. Gholamkhass, S. Shambayati, S. Holdcroft, P. Servati, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94/12 (2010) 2258.
- [117] K. Sivula, C.K. Luscombe, B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* 128/43 (2006) 13988.
- [118] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4108.

- [119] M. Raja, G.C.R. Lloyd, N. Sedghi, W. Eccleston, R. Di Lucrezia, S.J. Higgins, *Journal of Applied Physics* 92/3 (2002) 1441.
- [120] R. Kline, M. McGehee, E. Kadnikova, J. Liu, J. Fréchet, *Advanced Materials* 15/18 (2003) 1519.
- [121] R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, J.M.J. Fréchet, M.F. Toney, *Macromolecules* 38/8 (2005) 3312.
- [122] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J.P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Advanced Functional Materials* 14/8 (2004) 757.
- [123] C. Goh, R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J.M.J. Fréchet, *Applied Physics Letters* 86/12 (2005) 122110.
- [124] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C.J. Brabec, *Chemistry of Materials* 17/8 (2005) 2175.
- [125] J.-M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F.o. Rieutord, M. Chouiki, J.-P. Travers, A. Pron, *Synthetic Metals* 156/11-13 (2006) 815.
- [126] W. Ma, J.Y. Kim, K. Lee, A.J. Heeger, *Macromolecular Rapid Communications* 28/17 (2007) 1776.
- [127] S. Pandey, W. Takashima, S. Nagamatsu, K. Kaneto, *IEICE Trans. Electron.* 83 (2000) 1088.
- [128] Y. Chen, I. Shih, S. Xiao, *Journal of Applied Physics* 96/1 (2004) 454.
- [129] M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail, J.-P. Parneix, *Organic Electronics* 8/6 (2007) 727.
- [130] X. Jiang, Y. Harima, K. Yamashita, Y. Tada, J. Ohshita, A. Kunai, *Chemical Physics Letters* 364/5-6 (2002) 616.
- [131] X. Jiang, R. Patil, Y. Harima, J. Ohshita, A. Kunai, *The Journal of Physical Chemistry B* 109/1 (2005) 221.
- [132] V.I. Arkhipov, P. Heremans, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens, H. Bassler, *Applied Physics Letters* 82/19 (2003) 3245.
- [133] V.I. Arkhipov, P. Heremans, E.V. Emelianova, H. Bassler, *Physical Review B* 71/4 (2005) 045214.
- [134] R.F. Salzman, J. Xue, B.P. Rand, A. Alexander, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Organic Electronics* 6/5-6 (2005) 242.
- [135] M.O. Reese, M.S. White, G. Rumbles, D.S. Ginley, S.E. Shaheen, *Applied Physics Letters* 92/5 (2008) 053307.
- [136] M.O. Reese, A.J. Morfa, M.S. White, N. Kopidakis, S.E. Shaheen, G. Rumbles, D.S. Ginley, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92/7 (2008) 746.
- [137] R. De Bettignies, J. Leroy, M. Firon, C. Sentein, *Synthetic Metals* 156/7-8 (2006) 510.
- [138] R. Tipnis, J. Bernkopf, S. Jia, J. Krieg, S. Li, M. Storch, D. Laird, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93/4 (2009) 442.
- [139] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* 12 (1960) 745.
- [140] J. Stephan, S. Schrader, L. Brehmer, *Synthetic Metals* 111-112/0 (2000) 353.
- [141] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. Da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Bredas, *Chemical Reviews* 107/5 (2007) 926.
- [142] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J.-L. Gardette, N. Lemaitre, S. Guillerez, *Polymer Degradation and Stability* 95/3 (2010) 278.
- [143] J.-L. Gardette, *Fundamental and technical aspects of the photooxidation of polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [144] M. Manceau, E. Bundgaard, J.E. Carle, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Sondergaard, M. Jorgensen, F.C. Krebs, *Journal of Materials Chemistry* 21/12 (2011) 4132.
- [145] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Macromolecular Rapid Communications* 29/22 (2008) 1823.

- [146] H. Neugebauer, C. Brabec, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61/1 (2000) 35.
- [147] S. Chambon, A.s. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92/7 (2008) 785.
- [148] H.W. Sarkas, W. Kwan, S.R. Flom, C.D. Merritt, Z.H. Kafafi, *The Journal of Physical Chemistry* 100/13 (1996) 5169.
- [149] A. Rivaton, *Polymer Degradation and Stability* 49/1 (1995) 163.
- [150] A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 261-262/1 (1998) 173.
- [151] S. Morlat, J.-L. Gardette, *Polymer* 42/14 (2001) 6071.
- [152] B. Mailhot, J.L. Gardette, *Macromolecules* 25/16 (1992) 4119.
- [153] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, *Journal of Applied Polymer Science* 51/8 (1994) 1411.
- [154] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Therias, J.-L. Gardette, *RSC Advances* 1/8 (2011) 1471.
- [155] S. Chambon, M. Manceau, M. Firon, S. Cros, A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Polymer* 49/15 (2008) 3288.
- [156] M.S.A. Abdou, S. Holdcroft, *Macromolecules* 26/11 (1993) 2954.
- [157] M.S.A. Abdou, G.A. Diaz-Guijada, M.I. Arroyo, S. Holdcroft, *Chem. Mater.* 3/6 (1991) 1003.
- [158] S. Holdcroft, *Macromolecules* 24/17 (1991) 4834.
- [159] M.S.A. Abdou, S. Holdcroft, *Canadian Journal of Chemistry* 73/11 (1995) 1893.
- [160] N. Ljungqvist, T. Hjertberg, *Macromolecules* 28/18 (1995) 5993.
- [161] J. Berkowitz, G.B. Ellison, D. Gutman, *The Journal of Physical Chemistry* 98/11 (1994) 2744.
- [162] X. Jouan, J.-L. Gardette, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 29/5 (1991) 685.
- [163] M. Piton, A.s. Rivaton, *Polymer Degradation and Stability* 55/2 (1997) 147.
- [164] M. Manceau, J. Gaume, A. Rivaton, J.-L. Gardette, G. Monier, L. Bideux, *Thin Solid Films* 518/23 (2010) 7113.
- [165] H. Hintz, H.J. Egelhaaf, L. Luer, J. Hauch, H. Peisert, T. Chassé, *Chemistry of Materials* 23/2 (2011) 145.
- [166] P.J. Krusic, E. Wasserman, B.A. Parkinson, B. Malone, E.R. Holler, P.N. Keizer, J.R. Morton, K.F. Preston, *Journal of the American Chemical Society* 113/16 (1991) 6274.
- [167] P.J. Krusic, E. Wasserman, P.N. Keizer, J.R. Morton, K.F. Preston, *Science* 254/5035 (1991) 1183.
- [168] K.M. Creegan, J.L. Robbins, W.K. Robbins, J.M. Millar, R.D. Sherwood, P.J. Tindall, D.M. Cox, J.P. McCauley, D.R. Jones, *Journal of the American Chemical Society* 114/3 (1992) 1103.
- [169] J.O. Escobedo, A.E. Frey, R.M. Strongin, *Tetrahedron Letters* 43/35 (2002) 6117.
- [170] G.H. Kroll, P.J. Benning, Y. Chen, T.R. Ohno, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters* 181/2-3 (1991) 112.
- [171] C. Taliani, G. Ruani, R. Zamboni, R. Danieli, S. Rossini, V.N. Denisov, V.M. Burlakov, F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*/3 (1993).
- [172] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91/5 (2007) 394.
- [173] J.M. Wood, B. Kahr, S.H. Hoke, L. Dejarne, R.G. Cooks, D. Ben-Amotz, *Journal of the American Chemical Society* 113/15 (1991) 5907.
- [174] W.-H. Baek, H. Yang, T.-S. Yoon, C.J. Kang, H.H. Lee, Y.-S. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93/8 (2009) 1263.

- [175] L. Zeng, C.W. Tang, S.H. Chen, *Applied Physics Letters* 97/5 (2010) 053305.
- [176] M.K. Riede, K.O. Sylvester-Hvid, M. Glatthaar, N. Keegan, T. Ziegler, B. Zimmermann, M. Niggemann, A.W. Liehr, G. Willeke, A. Gombert, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16/7 (2008) 561.
- [177] P. Vanlaeke, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. Manca, P. Heremans, J. Poortmans, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 358.
- [178] B. Watts, W.J. Belcher, L. Thomsen, H. Ade, P.C. Dastoor, *Macromolecules* 42/21 (2009) 8392.
- [179] X. Yang, J.K.J. Van Duren, R.A.J. Janssen, M.A.J. Michels, J. Loos, *Macromolecules* 37 (2004) 2151.
- [180] B. Conings, S. Bertho, K. Vandewal, A. Senes, J. D'Haen, J. Manca, R.A.J. Janssen, *Applied Physics Letters* 96/16 163301.
- [181] E. Klimov, W. Li, X. Yang, G.G. Hoffmann, J. Loos, *Macromolecules* 39/13 (2006) 4493.
- [182] J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Nat Mater* 6/7 (2007) 497.
- [183] L. Li, G. Lu, X. Yang, *Journal of Materials Chemistry* 18/17 (2008) 1984.
- [184] S. Van Bavel, 3D Morphology of photoactive layers of polymer solar cells, vol Ph. D. thesis, 3D Morphology of photoactive layers of polymer solar cells Eindhoven University of technology, 2009.
- [185] A.J. Moulé, K. Meerholz, *Advanced Functional Materials* 19/19 (2009) 3028.
- [186] W. Wang, H. Wu, C. Yang, C. Luo, Y. Zhang, J. Chen, Y. Cao, *Applied Physics Letters* 90/18 (2007) 183512.
- [187] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, J. Huang, Y. Yang, *Journal of Materials Chemistry* 17/30 (2007) 3126.
- [188] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaitre, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95/5 (2011) 1315.
- [189] C. Guillén, J. Herrero, *Organic Photovoltaics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 399.
- [190] H. Klauk, J.-R. Huang, J.A. Nichols, T.N. Jackson, *Thin Solid Films* 366/1-2 (2000) 272.
- [191] J.W. Lim, M. Isshiki, *Journal of Applied Physics* 99/9 (2006) 094909.
- [192] M.T. Lloyd, D.C. Olson, P. Lu, E. Fang, D.L. Moore, M.S. White, M.O. Reese, D.S. Ginley, J.W.P. Hsu, *Journal of Materials Chemistry* 19/41 (2009) 7638.
- [193] K. Norrman, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90/2 (2006) 213.
- [194] K. Norrman, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, *ACS Applied Materials & Interfaces* 1/1 (2009) 102.
- [195] B. Paci, A. Generosi, V.R. Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, M. Firon, J. Leroy, C. Sentein, *Applied Physics Letters* 87/19 (2005) 194110.
- [196] B. Paci, A. Generosi, V.R. Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, J. Leroy, M. Firon, C. Sentein, *Applied Physics Letters* 89/4 (2006) 043507.
- [197] T. Jeranko, H. Tributsch, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83/2-3 (2004) 247.
- [198] F.C. Krebs, J.E. Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M.R. Lilliedal, M.A. Hammond, S. Hvidt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86/4 (2005) 499.
- [199] U. Kumar Barik, S. Srinivasan, C.L. Nagendra, A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films* 429/1-2 (2003) 129.
- [200] F.C. Krebs, S.A. Gevorgyan, J. Alstrup, *Journal of Materials Chemistry* 19/30 (2009) 5442.

- [201] C. Girotto, B.P. Rand, S. Steudel, A. Hadipour, T. Aernouts, J. Genoe, P. Heremans, Spray-coating as a deposition technique for fully solution processed polymer solar cells, Hamburg, Germany, 2009.
- [202] J.C. Manifacier, *Thin Solid Films* 90/3 (1982) 297.
- [203] J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, *Journal of Applied Physics* 86/5 (1999) 2774.
- [204] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, *Thin Solid Films* 445/2 (2003) 342.
- [205] P. Peumans, S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 79/1 (2001) 126.
- [206] K. Book, H. Bassler, A. Elschner, S. Kirchmeyer, *Organic Electronics* 4/4 (2003) 227.
- [207] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Applied Physics Letters* 88/7 (2006) 073508.
- [208] F. Nuesch, G. Tornare, L. Zuppiroli, F. Meng, K. Chen, H. Tian, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87/1-4 (2005) 817.
- [209] I. Yoo, M. Lee, C. Lee, D.-W. Kim, I.S. Moon, D.-H. Hwang, *Synthetic Metals* 153/1-3 (2005) 97.
- [210] C.H.L. Weijtens, V. van Elsbergen, M.M. de Kok, S.H.P.M. de Winter, *Organic Electronics* 6/2 (2005) 97.
- [211] M.P. de Jong, A.W.D. van der Gon, X. Crispin, W. Osikowicz, W.R. Salaneck, L. Groenendaal, *The Journal of Chemical Physics* 118/14 (2003) 6495.
- [212] A. Petr, F. Zhang, H. Peisert, M. Knupfer, L. Dunsch, *Chemical Physics Letters* 385/1-2 (2004) 140.
- [213] V. Djara, J.C. Bernède, *Thin Solid Films* 493/1-2 (2005) 273.
- [214] F.Z. Dahou, L. Cattin, J. Garnier, J. Ouerfelli, M. Morsli, G. Louarn, A. Bouteville, A. Khellil, J.C. Bernède, *Thin Solid Films* 518/21 (2010) 6117.
- [215] M.P. de Jong, L.J. van Ijzendoorn, M.J.A. de Voigt, *Applied Physics Letters* 77/14 (2000) 2255.
- [216] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen, *Organic Electronics* 9/5 (2008) 727.
- [217] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90/20 (2006) 3520.
- [218] C.W. Bulle-Lieuwma, W.J.H. VanGenip, J.K.J. Van Duren, P. Jankheim, R. Janssen, J.W. Niemantsverdi, *Appl. Surf. Sci.* 203 (2003) 547.
- [219] C.W.T. Bulle-Lieuwma, J.K.J. van Duren, X. Yang, J. Loos, A.B. Sieval, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, *Applied Surface Science* 231-232/0 (2004) 274.
- [220] G.-F. Wang, X.-M. Tao, R.-X. Wang, *Nanotechnology* 19/14 (2008) 145201.
- [221] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1348.
- [222] B.H. Cumpston, I.D. Parker, K.F. Jensen, *Journal of Applied Physics* 81/8 (1997) 3716.
- [223] M.M. de Kok, M. Buechel, S.I.E. Vulto, P. van de Weijer, E.A. Meulenkaamp, S.H.P.M. de Winter, A.J.G. Mank, H.J.M. Vorstenbosch, C.H.L. Weijtens, V. van Elsbergen, *physica status solidi (a)* 201/6 (2004) 1342.
- [224] S. Karg, J.C. Scott, J.R. Salem, M. Angdopoulos, *Synthetic Metals* 80/2 (1996) 111.
- [225] G. Gustafsson, G.M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 57/1 (1993) 4123.
- [226] A.M. Nardes, vol Ph D thesis, On the conductivity of PEDOT-PSS thin films, Eindhoven University of technology (2007).
- [227] F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93/9 (2009) 1636.
- [228] T. Aernouts, P. Vanlaeke, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens, R. Andriessen, L. Leenders, *Thin Solid Films* 451-452/0 (2004) 22.
- [229] O. Inganäs, *Nat Photon* 5/4 (2011) 201.

- [230] Y. Galagan, J.-E. J.M. Rubingh, R. Andriessen, C.-C. Fan, P. W.M. Blom, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95/5 (2011) 1339.
- [231] B. O'Connor, C. Haughn, K.-H. An, K.P. Pipe, M. Shtein, *Applied Physics Letters* 93/22 (2008) 223304.
- [232] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, Y.-L. Chen, C.-Y. Wei, C.-H. Weng, P.-C. Wang, F.-R. Chen, K.-C. Leou, C.-H. Tsai, *The Journal of Physical Chemistry C* 114/26 (2010) 11588.
- [233] M. Choe, B.H. Lee, G. Jo, J. Park, W. Park, S. Lee, W.-K. Hong, M.-J. Seong, Y.H. Kahng, K. Lee, T. Lee, *Organic Electronics* 11/11 (2010) 1864.
- [234] M. Chakaroun, A.A. El, B. Lucas, B. Ratier, M. Aldissi, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* 51/3 (2010) 33206/1.
- [235] J. Lemaire, R. Arnaud, J.L. Gardette, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.* 613 (1981) 87.
- [236] W.K. Hartmann, N. Sapharishi, X.Y. Yang, G. Mitra, G. Soman, *Analytical Biochemistry* 325/2 (2004) 227.
- [237] G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules* 27/11 (1994) 3039.
- [238] M. Rikukawa, M. Nakagawa, H. Abe, K. Ishida, K. Sanui, N. Ogata, *Thin Solid Films* 273/1-2 (1996) 240.
- [239] X. Wu, T.-A. Chen, R.D. Rieke, *Macromolecules* 28/6 (1995) 2101.
- [240] R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R.D. McCullough, *Macromolecules* 34/13 (2001) 4324.
- [241] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, D. Gonzalez, J.-L. Gardette, *Chemistry of Materials* 17/5 (2005) 1072.
- [242] J.L. Jaffrezo, N. Calas, M. Bouchet, *Atmospheric Environment* 32/14â€“15 (1998) 2705.
- [243] S. Malik, A.K. Nandi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40/18 (2002) 2073.
- [244] F.C. Spano, *Chemical Physics* 325/1 (2006) 22.
- [245] J. Clark, C. Silva, R.H. Friend, F.C. Spano, *Physical Review Letters* 98/20 (2007) 206406.
- [246] J. Clark, J.-F. Chang, F.C. Spano, R.H. Friend, C. Silva, *Applied Physics Letters* 94/16 (2009) 163306.
- [247] R.H. Friend, D.D.C. Bradley, P.D. Townsend, *Journal of Physics D: Applied Physics* 20/11 (1987) 1367.
- [248] K. Kaneto, K. Yoshino, *Synthetic Metals* 28/1-2 (1989) 287.
- [249] X.M. Jiang, R. Österbacka, O. Korovyanko, C.P. An, B. Horovitz, R.A.J. Janssen, Z.V. Vardeny, *Advanced Functional Materials* 12/9 (2002) 587.
- [250] G. Rumbles, I.D.W. Samuel, L. Magnani, K.A. Murray, A.J. DeMello, B. Crystall, S.C. Moratti, B.M. Stone, A.B. Holmes, R.H. Friend, *Synthetic Metals* 76/1-3 (1996) 47.
- [251] S. Tretiak, A. Saxena, R.L. Martin, A.R. Bishop, *Physical Review Letters* 89/9 (2002) 097402.
- [252] M. Baibarac, M. Lapkowski, A. Pron, S. Lefrant, I. Baltog, *Journal of Raman Spectroscopy* 29/9 (1998) 825.
- [253] Y. Gao, J.K. Grey, *Journal of the American Chemical Society* 131/28 (2009) 9654.
- [254] Y. Yacoby, E. Ehrenfreund, In *Light Scattering in Solids VI*, Cardona M., Gfintherodt G., Eds., Springer : Berlin/Heidelberg 68 (1991) 73.
- [255] C. Heller, G. Leising, C. Godon, S. Lefrant, W. Fischer, F. Stelzer, *Physical Review B* 51/13 (1995) 8107.
- [256] T.-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, *Journal of the American Chemical Society* 117/1 (1995) 233.
- [257] Y.-M. Chang, W.-F. Su, L. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92/7 (2008) 761.

- [258] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, *Advanced Functional Materials* 15/7 (2005) 1193.
- [259] H. Yang, T.J. Shin, L. Yang, K. Cho, C.Y. Ryu, Z. Bao, *Advanced Functional Materials* 15/4 (2005) 671.
- [260] M. Lanzi, L. Paganin, *European Polymer Journal* 44/12 (2008) 3987.
- [261] K. Marumoto, Y. Nagano, T. Sakamoto, S. Ukai, H. Ito, S. Kuroda, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 284-285 (2006) 617.
- [262] F.P. Orfino, S. Holdcroft, *Synthetic Metals* 84/1-3 (1997) 885.
- [263] V.I. Krinichnyi, P.A. Troshin, N.N. Denisov, *Acta Materialia* 56/15 (2008) 3982.
- [264] A. Konkin, C. Bounioux, U. Ritter, P. Scharff, E.A. Katz, A. Aganov, G. Gobsch, H. Hoppe, G. Ecke, H.K. Roth, *Synthetic Metals* 161/21-22 (2011) 2241.
- [265] K. Mizoguchi, S. Kuroda, Nalwa HS, editor. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, vol. 3. Chichester, New York, John Wiley (1997) 251.
- [266] H. Hintz, H.J. Egelhaaf, H. Peisert, T. Chassé, *Polymer Degradation and Stability* 95/5 (2010) 818.
- [267] D.E. Motaung, G.F. Malgas, C.J. Arendse, S.E. Mavundla, C.J. Oliphant, D. Knoesen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93/9 (2009) 1674.
- [268] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 47/22 (2009) 6044.
- [269] J.-L. Philippart, C. Sinturel, J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* 58/3 (1997) 261.
- [270] A. Seemann, H.J. Egelhaaf, C.J. Brabec, J.A. Hauch, *Organic Electronics* 10/8 (2009) 1424.
- [271] N.C. Billingham, P. Prentice, T.J. Walker, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 57/1 (1976) 287.
- [272] N.C. Billingham, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 28/Bratislava Int. Conf. Modif. Polym., 7th, 1988 (1989) 145.
- [273] N.S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of polymer degradation and stabilisation*, Elsevier science publishers, England (1992).
- [274] N. Grassie, G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilization*, Cambridge University Press, 1985.
- [275] S. Bocchini, S. Morlat-Therias, J.L. Gardette, G. Camino, *Eur. Polym. J.* 44/11 (2008) 3473.
- [276] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *Macromolecules* 2/6 (1969) 587.
- [277] F. Posada, J.-L. Philippart, P. Kappler, J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* 53/1 (1996) 19.
- [278] J.-L. Philippart, F. Posada, J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* 53/1 (1996) 33.
- [279] T.W. Hagler, K. Pakbaz, K.F. Voss, A.J. Heeger, *Physical Review B* 44/16 (1991) 8652.
- [280] F.A.C. Oliveira, L.A. Cury, A. Righi, R.L. Moreira, P.S.S. Guimaraes, F.M. Matinaga, M.A. Pimenta, R.A. Nogueira, *The Journal of Chemical Physics* 119/18 (2003) 9777.
- [281] T. Röder, H.S. Kitzerow, J.C. Hummelen, *Synthetic Metals* 141/3 (2004) 271.
- [282] M. Al Ibrahim, H. Klaus Roth, M. Schroedner, A. Kalvin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, S. Sensfuss, *Org. Electron.* 6 (2005) 65.
- [283] V.I. Krinichnyi, H.K. Roth, A.L. Konkin, *Physica B: Condensed Matter* 344/1-4 (2004) 430.
- [284] A. Aguirre, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, H.J. Egelhaaf, *Organic Electronics* 12/10 (2011) 1657.

- [285] N. Camaioni, F. Tinti, L. Franco, M. Fabris, A. Toffoletti, M. Ruzzi, L. Montanari, L. Bonoldi, A. Pellegrino, A. Calabrese, R. Po, *Organic Electronics* 13/4 (2012) 550.
- [286] T.J. Savenije, J.E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *Advanced Functional Materials* 15/8 (2005) 1260.
- [287] R. Rosch, D.M. Tanenbaum, M. Jorgensen, M. Seeland, M. Barenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M.T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, U. Wurfel, M. Hosel, H.F. Dam, S.A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G.Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M.V. Madsen, K. Norrman, H. Hoppe, F.C. Krebs, *Energy & Environmental Science* (2012).
- [288] S. Bertho, G. Janssen, T.J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92/7 (2008) 753.
- [289] K. Kim, J. Liu, M.A.J. Namboothiry, D.L. Carroll, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 163511 (1).
- [290] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J.V. Manca, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90/14 (2006) 2150.
- [291] T.M. Clarke, A.M. Ballantyne, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *Advanced Functional Materials* 18/24 (2008) 4029.
- [292] B. Tremolet de Villers, C.J. Tassone, S.H. Tolbert, B.J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry C* 113/44 (2009) 18978.
- [293] A.J. Parnell, A.D.F. Dunbar, A.J. Pearson, P.A. Staniec, A.J.C. Dennison, H. Hamamatsu, M.W.A. Skoda, D.G. Lidzey, R.A.L. Jones, *Advanced Materials* 22 (2010) 2444.
- [294] J.F. Larché, P.O. Bussière, J.L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* 95/9 (2010) 1810.
- [295] M. Lira-Cantu, G. Teran-Escobar, D.M. Tanenbaum, E. Voroshazi, M. Hermenau, K. Norrman, M.T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hosel, H.F. Dam, M. Jorgensen, S.A. Gevorgyan, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Wurfel, R. Andriessen, R. Rosch, H. Hoppe, A. Rivaton, G.Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M.V. Madsen, E. Bundgaard, F.C. Krebs, *On the stability of a variety of organic photovoltaic devices by IPCE and in-situ IPCE analyses - The ISOS-3 inter-laboratory collaboration*, soumis (2012).
- [296] M. Hermenau, M. Riede, K. Leo, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, K. Norrman, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95/5 (2011) 1268.
- [297] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Muller, D. Di Nuzzo, P. Heremans, *Organic Electronics* 12/5 (2011) 736.
- [298] M.T. Lloyd, C.H. Peters, A. Garcia, I.V. Kauvar, J.J. Berry, M.O. Reese, M.D. McGehee, D.S. Ginley, D.C. Olson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95/5 (2011) 1382.
- [299] B. Zimmermann, U. Warfel, M. Niggemann, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93/4 (2009) 491.
- [300] J. Alstrup, M. Jorgensen, A.J. Medford, F.C. Krebs, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2/10 (2010) 2819.
- [301] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, *Optical Materials* 27/3 (2004) 491.
- [302] B. Peng, X. Guo, Y. Zou, C. Pan, Y. Li, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44/36 (2011) 365101.
- [303] A. Keawprajak, P. Piyakulawat, U. Asawapirom, *Journal of Microscopy Society of Thailand* 23/1 (2009) 138.
- [304] G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Advanced Materials* 22/39 (2010) 4355.
- [305] D.C. Lim, W.H. Shim, K.-D. Kim, H.O. Seo, J.-H. Lim, Y. Jeong, Y.D. Kim, K.H. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95/11 (2011) 3036.

- [306] D. Rana Bekci, S. Erten-Ela, *Renewable Energy* 43/0 (2012) 378.
- [307] P.G. Karagiannidis, S. Kassavetis, C. Pitsalidis, S. Logothetidis, *Thin Solid Films* 519/12 (2011) 4105.
- [308] J. Roqué, T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell-Saz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351/6-7 (2005) 568.
- [309] A. Mocanu, I. Cernica, G. Tomoaia, L.-D. Bobos, O. Horovitz, M. Tomoaia-Cotisel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 338/1â€“3 (2009) 93.
- [310] M.A. Brookshier, C.C. Chusuei, D.W. Goodman, *Langmuir* 15/6 (1999) 2043.
- [311] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, A. Hauser, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66/6 (2005) 1057.
- [312] Y. Huang, X. Lu, G. Pan, B. Lee, J. Luo, *Applied Surface Science* 255/22 (2009) 9100.
- [313] C. Schunemann, C. Elschner, A.A. Levin, M. Levichkova, K. Leo, M. Riede, *Thin Solid Films* 519/11 (2011) 3939.
- [314] I. Bruder, J. Schoneboom, R. Dinnebier, A. Ojala, S. Schafer, R. Sens, P. Erk, J. Weis, *Organic Electronics* 11/3 (2010) 377.
- [315] S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83/2-3 (2004) 229.
- [316] N. d'Alessandro, L. Tonucci, A. Morvillo, L.K. Dragani, M.D. Deo, M. Bressan, *Journal of Organometallic Chemistry* 690/8 (2005) 2133.
- [317] V. Turkovic, S. Engmann, G. Gobsch, H. Hoppe, *Synthetic Metals* 161/23-24 (2012) 2534.
- [318] L.H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N.S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* 17/7 (2007) 1071.
- [319] K. Sivula, Z.T. Ball, N. Watanabe, J.M.J. Fréchet, *Advanced Materials* 18/2 (2006) 206.
- [320] Y. Zhang, H.-L. Yip, O. Acton, S.K. Hau, F. Huang, A.K.Y. Jen, *Chemistry of Materials* 21/13 (2009) 2598.
- [321] S. Miyanishi, K. Tajima, K. Hashimoto, *Macromolecules* 42/5 (2009) 1610.
- [322] B.J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, J.M.J. Fréchet, *Advanced Functional Materials* 19/14 (2009) 2273.
- [323] S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, *Chemistry of Materials* 20/13 (2008) 4386.